

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID
ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR



INGENIERÍA INDUSTRIAL SUPERIOR
DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES E INGENIERÍA QUÍMICA

PROYECTO FIN DE CARRERA

**ESTUDIO DE LA MOLIENDA MECÁNICA SOBRE
MATERIALES TIPO CERMETS DE MATRIZ Fe Y REFUERZO
TiCN**

AUTOR: Mónica Martín Abad

TUTORA: Paula Alvaredo Olmos

Leganés, Octubre 2012

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría provechar estas líneas para agradecer a todas aquellas personas que de una manera u otra han hecho posible la realización de este Proyecto Fin de Carrera, y por tanto la finalización de esta etapa de mi vida como estudiante.

En primer lugar, agradecer al Departamento de Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, por permitirme realizar este proyecto en su área, a pesar de pertenecer a otra especialidad. Especialmente a Paula, por su dedicación y ayuda incondicional durante todo este proyecto, y sobre todo por su paciencia, que no ha sido poca.

También quisiera agradecerle y dedicarle este proyecto a mis padres. A mi Madre, por estar siempre ahí, por impulsarme a seguir adelante y creer en mí durante todos estos años de carrera, incluso ni cuando yo misma lo hacía. A mi Padre, que pese a la distancia, siempre me ha demostrado su apoyo y confianza sin límites.

Por último, y no menos importante, me gustaría agradecerle este proyecto a Javier, que ha estado siempre al pie del cañón, apoyándome y aguantándome. Gracias por sus consejos, por su positividad, y por hacerme creer que todo es posible.

Gracias a todos vosotros, un pedacito de esto es vuestro.

ÍNDICE

1. ESTADO DEL ARTE.....	3
1.1. MATERIALES PARA HERRAMIENTAS DE CORTE.....	5
1.2. ASPECTOS GENERALES DE LOS CERMETS.....	10
a) Fases cerámicas o refuerzos.....	10
b) Fases metálicas o matrices.....	13
c) Microestructura.....	16
1.3. CARBONITRURO DE TITÁNIO.....	18
1.4. ACERO RÁPIDO.....	20
1.5. ASPECTOS GENERALES DE LA MOLIENDA.....	22
1.6. MOLIENDA MECÁNICA.....	25
a) Molienda Mecánica en los materiales compuestos tipo cermet.....	25
b) Parámetros de influencia de la molienda mecánica en cermets.....	26
2. MOTIVACION Y OBJETIVOS.....	45
3. MATERIALES Y METODOLOGÍA.....	49
3.1 MATERIALES.....	51
3.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	53
a) Molienda.....	53
b) Compactación.....	61
c) Sinterización.....	61
4. ANÁLISIS Y RESULTADOS.....	67
4.1. INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE MOLIENDA.....	69
a) Distribución del tamaño de partícula.....	69
b) Microestructura de las partículas de polvo.....	71
c) Microestructura de la pieza sinterizada.....	72
d) Contenido de O y C de las muestras.....	73
e) Densidad de las piezas en verde.....	74
f) Difracción de rayos X.....	75
g) Dureza y densidad de las piezas sinterizadas.....	78
4.2. INFLUENCIA DEL TIEMPO DE MOLIENDA.....	79
a) Distribución del tamaño de partícula.....	79
b) Microestructura de las partículas de polvo.....	80
c) Microestructura de la pieza sinterizada.....	81
d) Contenido de O y C de las muestras.....	82

e) Difracción de rayos X.....	83
f) Dureza y densidad de las piezas sinterizadas.....	85
g) Densidad de las piezas en verde.....	86
4.3. INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE CARBONO.....	87
a) Distribución del tamaño de partícula.....	87
b) Densidad de las piezas en verde.....	88
c) Microestructura de la pieza sinterizada.....	88
d) Contenido de O y C de las muestras.....	90
e) Difracción de rayos X.....	92
f) Dureza y densidad de las piezas sinterizadas.....	93
4.4. INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE PEG.....	94
a) Distribución del tamaño de partícula.....	94
b) Microestructura de la pieza sinterizada	95
c) Densidad de las piezas en verde y sinterizadas.....	96
d) Contenido de O y C de las muestras.....	96
e) Difracción de rayos X.....	97
f) Dureza de las piezas sinterizadas.....	98
5. CONCLUSIONES.....	99
6. LÍNEAS FUTURAS.....	103



RESUMEN

Las propiedades de los cermets base carbonitruro y matriz metálica M2 ((M2 + 0,5%wt. C) + TiCN (50%Vol)) han sido ampliamente investigadas en estudios previos en el Grupo de Tecnología de Polvos de la Universidad Carlos III de Madrid. Este tipo de materiales compuestos utiliza convencionalmente matrices metálicas de Ni o Co, sin embargo, el hierro y acero se plantean como una alternativa interesante para sustituir a estos elementos. La principal ventaja del uso del hierro o acero en estos materiales como matriz metálica es la posibilidad de evitar el uso de Co y Ni. Estos elementos son muy caros, escasos, y son considerados contaminantes para el medioambiente y tóxicos para la salud. El hierro y sus compuestos son una opción muy deseable, puesto que el Fe es un material abundante, inocuo, reciclable y puede ser tratado térmicamente cuando lo encontramos junto con el carbono formando acero.

Sin embargo diferentes estudios realizados por investigadores de la universidad Carlos III, muestran una baja compresibilidad de la mezcla de polvos de matriz de M2 y refuerzo de TiCN en la etapa de compactación y una falta de dispersión de la fase cerámica en la matriz metálica.

Este proyecto surge de la necesidad de buscar estrategias para la mejora de la etapa de compactación en el procesado de este material y la homogenización de las fases del material compuesto. La alternativa que se ha encontrado es la modificación de la etapa de mezcla convencional mediante técnicas de molienda mecánica. Con todo lo explicado hasta aquí podemos definir que los principales objetivos de este estudio son la mejora de la compresibilidad del polvo compuesto y el afino y homogenización de la microestructura.

Durante el transcurso de este proyecto, se han realizado diferentes series de molienda mecánica para conocer la influencia de los principales parámetros de este tipo de molienda en las propiedades de los cermets. Estos parámetros son: el tiempo, la velocidad, el contenido de carbono y la influencia del ligante orgánico.

Los resultados obtenidos no han sido del todo satisfactorios, porque a pesar de que alguna de las series de molienda analizadas si han cumplido los objetivos marcados en este proyecto, no se ha conseguido que estos progresos repercutan en una mejora de las propiedades mecánicas del material.



Capítulo 1

ESTADO DEL ARTE

1. ESTADO DEL ARTE

1.1. MATERIALES PARA HERRAMIENTAS DE CORTE

El sector del mecanizado es un sector muy relevante dentro de la industria Española, más de 6000 empresas trabajan en este sector, y tienen una facturación media por empresa de entre 1 y 10 millones de euros anuales¹. El País Vasco es el mayor productor estatal de máquinas de mecanizado, fabricando el 80% de toda la producción del país, con pedidos por valor de hasta 720 millones de euros anuales².

Estamos por tanto ante un sector característico de nuestro entorno, con un elevado impacto social, ambiental y económico.

El mecanizado fue desarrollado principalmente en la revolución industrial, durante los siglos XVIII y XIX para luego culminar el siglo XX. No obstante el desarrollo de un mecanizado más evolucionado mediante el uso de máquinas que utilizan herramienta de corte, es algo relativamente reciente, ya que los materiales de herramientas han determinado su desarrollo durante el siglo XX³. El inmenso interés por la fabricación ha estimulado la búsqueda de la productividad y ha conducido al desarrollo del sector del mecanizado y a la evolución de sus tecnologías.

Las propiedades principales que se han pretendido alcanzar a lo largo de la historia y que han guiado la evolución de las herramientas de corte son⁴:

- Resistencia al desgaste.
- Estabilidad física y química.
- Tenacidad.
- Resistencia al choque térmico.
- Conservación de filos a altas temperaturas.
- Preservación de la dureza a altas temperaturas.

Para alcanzar estas propiedades, los materiales para herramientas de corte han ido evolucionando en el transcurso del tiempo, un buen ratio para apreciar esta evolución, es el aumento de la velocidad conseguida por los diferentes materiales de corte a lo largo del último siglo, como se puede observar en el siguiente resumen⁴.

1915 Aceros para herramientas 36 m/min.

1932 Carburos cementados 120 m/min.

1968 Carburos recubiertos 180 m/min.

1980 Cerámica 300 m/min.

1990 Materiales superduros 530 m/min

Cada uno de estos materiales, supuso un avance para su época y permitió un desarrollo en la manufactura de materiales para herramientas de corte. Por ello, se va a profundizar un poco más en las características de estos materiales, para conocer cual fue la motivación de esta evolución, desde el acero de herramientas hasta los materiales superduros.



- **ACEROS PARA HERRAMIENTAS⁵**

- Aceros al carbono:

Los aceros al carbono son los mas antiguos de los materiales de corte, datan de hace cientos de años. En términos simples es un acero de alto contenido en carbono (entre 0.9% y 1.2% de carbono), esto permite al acero ser endurecido, ofreciendo una gran resistencia al desgaste abrasivo.

Este acero es poco costoso, tiene resistencia al choque térmico, puede someterse a tratamientos térmicos para obtener un amplio rango de durezas, se forma y rectifica con facilidad y mantiene su borde afilado cuando no está sometido a abrasión excesiva.

Sin embargo, su aplicación como herramientas de corte es escasa debido a que pierde dureza y resistencia al desgaste por el calentamiento producido en el mecanizado.

- Aceros de baja aleación

El acero de estas herramientas se encuentra ligeramente aleado. Existe gran variedad de herramientas de este tipo, pero, al igual que las de acero al carbono, no soportan las grandes velocidades de corte por ser poco resistentes a las temperaturas elevadas.

- Aceros de alta velocidad (HSS):

La necesidad de materiales para herramientas las cuales deberían soportar altas velocidades de corte así como temperaturas, guiaron al desarrollo de los aceros rápidos para herramientas. La mayor diferencia entre los aceros rápidos y el acero al carbono reside en la adición de elementos aleantes para endurecer el material, darle mayor resistencia al desgaste y elevar su dureza a altas temperaturas.

Algunos de los elementos aleantes más comúnmente usados en los aceros de alta velocidad son el manganeso, el cromo, wolframio, el vanadio, el molibdeno, el cobalto, y el niobio.

Este tipo de material se recomienda para operaciones de desbaste profundo con velocidades y avances más o menos altos. El HSS se emplea sobre todo para obtener un buen acabado superficial⁶.

- **CARBURO CEMENTADO (Metal duro):**

El carburo de wolframio fue descubierto por Henri Moissan en 1893 , este investigador concluyó que el carburo de wolframio era extremadamente duro, aproximándose a la dureza del diamante y excediendo a la dureza del zafiro. Estos carburos exhibían un rendimiento superior en el mecanizado de fundiciones, materiales no ferrosos y materiales no metálicos, pero su uso no era aconsejable con el acero⁵.

Los carburos cementados son formulados con carburo de wolframio (WC), y manufacturados con técnicas de metalurgia de polvo en las que se utiliza el cobalto (Co) como aglutinante. Además del WC, puede haber otros compuestos de carburo en la mezcla, como carburo de titanio (TiC) o carburo de tántalo (TaC)⁷.

Las propiedades generales de los carburos cementados son, alta resistencia a la compresión, alta dureza, buena dureza en caliente, buena resistencia al desgaste, alta conductividad térmica, alto módulo de elasticidad, tenacidad más baja que los aceros de alta velocidad⁶.

- **CARBUROS RECUBIERTOS:**

Aunque los recubrimientos para carburos han existido desde la década de los 60, no han alcanzado todo su potencial hasta mediados de los 70⁵.

Este tipo de carburos, son carburos cementados normales recubiertos con una capa delgada de carburo de titanio, nitruro de titanio u óxido de aluminio. Con el recubrimiento se obtiene resistencia adicional al desgaste a la vez que se mantienen la resistencia mecánica y la tenacidad de la herramienta de carburo cementado⁸.

- **MATERIALES CERÁMICOS:**

Los cerámicos fueron lentamente desarrollados como materiales de corte, los avances realizados desde la mitad de los 70 han mejorado notablemente su utilidad.

Las herramientas cerámicas tienen una resistencia muy alta a la abrasión, son más duras que los carburos cementados y tienen menor tendencia a soldarse con los metales durante el corte. Y aunque la resistencia del material cerámico a compresión es mucho más alta que los HSS y carburos⁵, carecen de resistencia al impacto, por lo que su aplicación esta limitada por su extrema fragilidad. Se ha encontrado que las herramientas de cerámica son eficaces para operaciones de torneado ininterrumpido a alta velocidad⁹.

Las herramientas cerámicas se pueden clasificar según su desarrollo a base de óxidos de aluminio o nitruro de silicio.

Las herramientas a base de óxidos de aluminio pueden clasificarse en puras, mixtas (si están mezclados con carburos o nitratos), y reforzadas. Los materiales para herramientas a base de nitruros de silicio pueden aparecer combinados con otros óxidos o solo para actuar como recubrimiento de herramientas de corte¹⁰ (Ver Figura 1. 1).

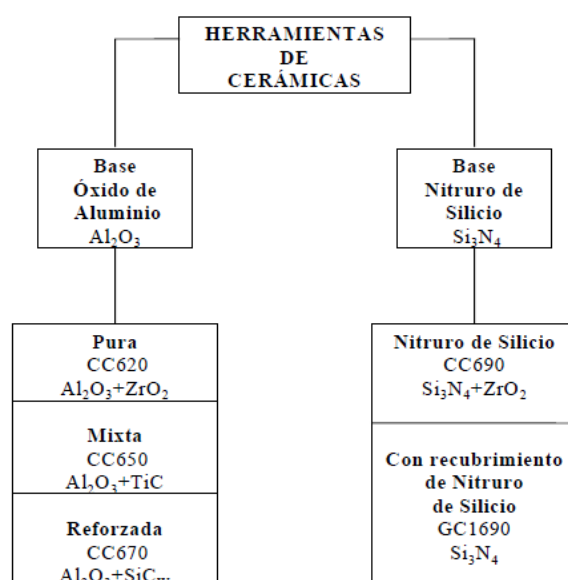


Figura 1. 1 Materiales cerámicos para herramientas¹⁰

• CERMETS

Estos materiales como su propio nombre indica derivan de las palabras cerámica (cer) y metal (met). Los cermetes típicos están constituidos por un refuerzo cerámico, aproximadamente de un 70%, embebido en una matriz metálica.

Estos materiales son idóneos para fabricar herramientas de corte, por sus excelentes propiedades mecánicas, tales como¹¹:

- Dureza.
- Excelente para dar acabado superficial.
- Resistencia al desgaste.
- Estabilidad química.
- Conservación de sus propiedades a altas temperaturas.
- Resistencia al desgaste a la oxidación.
- Capacidad para trabajar a altas velocidades de corte.
- Resistencia a la formación de filos recrecidos

Básicamente el cermet esta orientado a trabajos de acabado y semiacabado. El mayor hándicap de este material es la tenacidad, por su propia microestructura (en la que ahondaremos posteriormente), se forman ciertas tensiones entre el núcleo cerámico y el anillo que lo rodea, facilitando la iniciación de grietas en el material, este fenómeno, provoca la disminución de la tenacidad del material¹². Los cermetes se aplican mejor a aquellos materiales que producen una viruta dúctil, aceros y las fundiciones dúctiles.

Dependiendo del nivel de acabado deseado o el tipo de material a mecanizar, el material compuesto tendrá una composición determinada para cumplir con los requisitos especificados. En la Figura 1.2 explica de manera esquemática la composición que debería tener un cermet de TiC-Co dependiendo de las propiedades de corte que se deseen obtener.

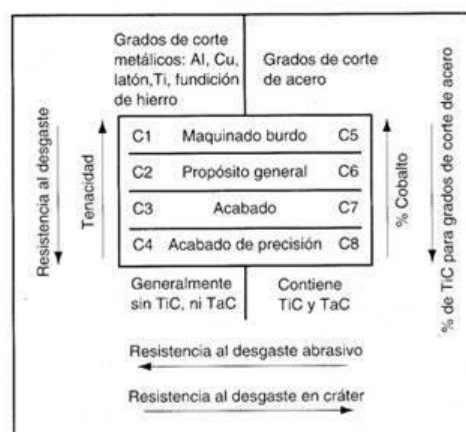


Figura 1.2 Características de la placa en función de sus componentes¹³

En este subapartado, se ha dado unas pinceladas de que es un cermet y las propiedades que posee como herramienta de corte, puesto que los cermetes son el objeto de estudio de este proyecto, se hará un estudio más profundo de este material en el punto 1.2. Aspectos generales de los cermetes.

- **MATERIALES SUPERDUROS:**

Este tipo de materiales son usados a altas velocidades de corte y en sistemas de producción para acabado de superficies y precisión dimensional. Los materiales superduros más relevantes a día de hoy en la industria del mecanizado son el diamante y el nitruro de boro cúbico.

- Diamante

Los dos tipos de diamante que son usados como herramientas de corte industriales son los naturales y los sintéticos policristalinos.

Se emplean cuando se desean buen acabado superficial y exactitud dimensional, en particular en materiales no ferrosos, blandos, que son difíciles de maquinar. No es práctico maquinar con diamante el acero y otros metales ferrosos, así como las aleaciones basadas en níquel, debido a la afinidad química que existe entre estos metales y el carbono⁵.

Las propiedades generales de los diamantes son dureza extrema, baja expansión térmica, alta conductividad térmica y un coeficiente de fricción muy bajo⁷.

- Nitruro de boro cúbico (CBN)

El nitruro de boro cúbico es similar al diamante en su estructura policristalina. El CBN se emplea eficazmente como una herramienta de corte para los materiales de trabajo más comunes, a excepción del titanio. El CBN es utilizado principalmente como una herramienta pulidora de material por su excesiva dureza y su fragilidad⁵.

Una vez realizado este repaso por los diferentes materiales de corte y conociendo sus propiedades, podemos hacer una comparativa de todos ellos, como se muestra en la Figura 1. 3. En la gráfica izquierda de la figura (a) no encontramos los cermetes como tal, pero se encontrarían entre el rango de los cerámicos y los HSS, más o menos por la zona de los carburos. En la figura (b) lo que nos muestra es que el aumento de propiedades como la resistencia y ductilidad son en detrimento de la resistencia al desgaste y la dureza en caliente. Por ello, materiales como el diamante son extremadamente duros y resistentes al desgaste pero con malas propiedades de ductilidad. Dependiendo de la aplicación a utilizar y la inversión a realizar, interesarán más el uso de unos materiales u otros.

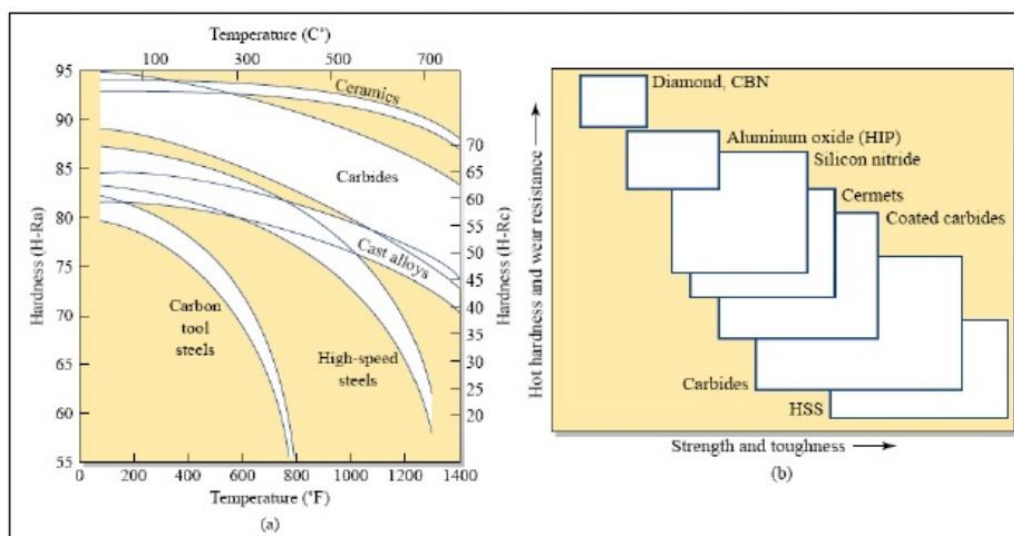


Figura 1. 3 (a) Dureza de varios materiales de corte en función de su temperatura.

(b) Resistencia-tenacidad en función de Dureza en caliente y Resistencia al desgaste¹⁴.

Los cermets no son ni los que mayor dureza tienen a altas temperaturas ni los que mejor tenacidad presentan, pero si son uno de los materiales que mejor combinación de propiedades presentan, puesto que son duros, resistentes al desgaste a altas temperaturas y con una elevada estabilidad química al mismo tiempo. Esto queda reflejado en la Figura 1. 4, los cermets forman un pentágono regular en el diagrama debido al equilibrio resultante de sus propiedades, otros compuestos como cerámicas y metales duros consiguen propiedades superiores a las de los cermets pero en detrimento de otras. Esta es la razón por la que resulta tan interesante la elección de los cermets como objeto de estudio.

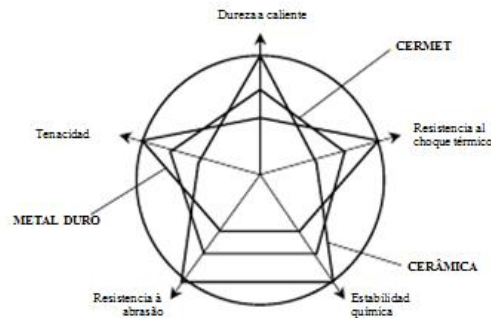


Figura 1. 4 Propiedades relativas de cerámicas, cermets y metales duros¹⁵

1.2. ASPECTOS GENERALES DE LOS CERMETS

Los cermets son materiales compuestos, formados una fase cerámica (cer), unida con una fase metálica (met). El empleo conjunto de materiales cerámicos y metálicos permite conseguir una combinación óptima de propiedades. La fase cerámica aporta la dureza, resistencia a la oxidación, alta resistencia al desgaste y capacidad de mantener su dureza a altas temperaturas¹⁶, mientras que la fase metálica aporta, tenacidad, ductilidad y una elevada conductividad térmica y eléctrica, la cual implica un menor gradiente térmico y por lo tanto una menor tensión térmica sufrida por parte del material¹⁷.

Existen diferentes fases cerámicas y metálicas que proporcionan unas características concretas al material compuesto dirigidas a mejorar su actuación para una aplicación determinada. Los tipos más importantes quedan resumidos en los siguientes epígrafes.

a) Fases cerámicas o refuerzos

Las partículas cerámicas que componen la base de los cermets son normalmente, *carbonitruros de metales* de transición, aunque también podemos encontrar cermets de base óxidos, nitruros o boruros.

- **Cermets de base carburo**

Aquí se incluyen como refuerzo mayoritariamente el carburo de titanio por su resistencia a las altas temperaturas y el carburo de cromo por su resistencia a la corrosión.

Pero también podemos encontrar dentro del grupo de los cermets de base carburo otros compuestos como, (Ta,Nb)C, WC o Mo₂C. El (Ta,Nb)C parece mejorar el rendimiento del corte interrumpido, además de tener buenas propiedades a altas temperaturas, como dureza y resistencia al choque térmico. El Mo₂C incrementa la tenacidad, disminuye el tamaño de partícula, aumenta la dureza a altas temperaturas y consigue una densificación muy alta durante la sinterización, puesto

que disminuyen la porosidad y mejoran la mojabilidad³⁹. El carburo de wolframio (WC) aumenta la vida de las herramientas de corte y también mejora la densificación durante la sinterización¹⁸.

Entre todos estos refuerzos de base carburo, sólo el TiC se incorpora mayoritariamente a los cermets, siendo los restantes metales de transición aportados como fases binarias, generalmente carburos.

La matriz metálica utilizada como ligante para este tipo de refuerzos puede ser Ni, Mo, Co, Al o Fe. La mayoría de los cermets utilizados en la industria son de este tipo¹⁹.

- **Cermets de base nitruro**

Entre los cermets de base nitruro, encontramos los cermets de nitruro de titanio (TiN) y de nitruro de boro cúbico (CBN) que combinados con la matriz metálica adecuada conseguimos unas excelentes propiedades como material de corte²⁰. En el grupo de los cermets de TiN encontramos el Coronite, desarrollado por Sandvick Coromant²¹, este cermets esta constituido por una base de acero rápido y un refuerzo de TiN, lo cual le permite combinar la tenacidad del acero rápido con la resistencia al desgaste del nitruro de titanio. Uno de los mayores problemas que presenta el TiN es que necesita de una temperatura de sinterización más alta que el resto para obtener una estructura densa y sin poros²².

En el siguiente cuadro podemos ver un pequeño resumen de las propiedades que aportan cada carburo o nitruro al material.

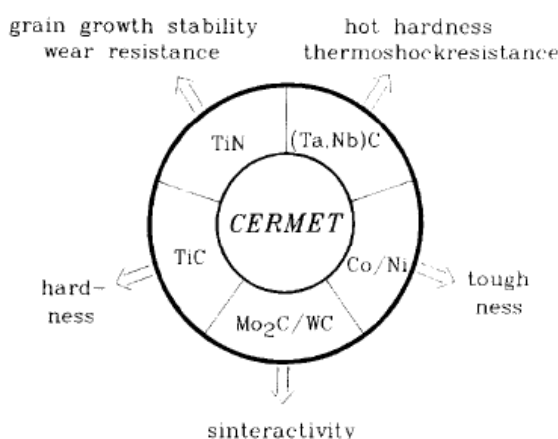


Figura 1.5 Propiedades de las partículas cerámicas de los cermets dependiendo su composición.²²

- **Cermets base Carbonitruro de metales de transición**

Los cermets base carbonitruro son producidos por una reacción sustitucional de los átomos de carbono, dentro de su red, por algunos átomos de nitrógeno. Esto se puede producirse por la mezcla de carburos y nitruros, siempre que sean solubles entre ellos (Ver Tabla 1.2), o por la realización de procesos con atmósferas nitrogenadas.



Tabla 1. 1 Solubilidad de los carburos y nitruros de los grupos IVB y VB.
X-> completamente soluble y O insoluble o parcialmente soluble¹⁶.

	TiC	ZrC	HfC	VC	NbC	TaC
TiN	X	X	X	X	X	X
ZrN	X	X	X	O	X	X
HfN	X	X	X	O	X	X
VN	X	O	O	X	X	X
NbN	X	X	X	X	X	X
TaN	X	X	X	X	X	X

Los carburos y nitruros cuyo uso con fines estructurales está muy extendido, son materiales refractarios con una combinación muy buena de propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas. Por ello, cuando se sintetiza un carbonitruro, éste es capaz de combinar las propiedades de ambos consiguiendo un material con unas magníficas características.

Cada vez es más convencional, que los carburos cementados sean reemplazados por estos materiales. Comparando los cermet de Ti(C,N) con WC-Co de metal duro, las ventajas se encuentran en la mayor dureza en caliente, resistencia al desgaste, estabilidad química y resistencia a la deformación a elevadas temperaturas²³.

La evolución temporal de los cermet basados en el carbonitruro de titanio, que queda reflejada en la Tabla 1.2. Como se ve en esta tabla, las matrices más usuales para este tipo de cermet son de cobalto y níquel y sus combinaciones con molibdeno.

Tabla 1.2. Desarrollo de los cermet basados en el Ti(C,N)⁵

Año	Fase cerámica	Matriz metálica
1931	Ti (C, N)	Ni(Co, Fe)
1970	Ti (C, N)	Ni-Mo
1974	(Ti, Mo) (C, N)	Ni-Mo
1980-1983	(Ti, Mo, W) (C, N)	Ni-Mo-Al
1988	(Ti, Ta, Nb, V, Mo, W) (C, N)	(Ni, Mo)-Ti ₂ AlN
1988	(Ti, Ta, Nb, V, W) (C, N)	Ni-Co
1991	(Ti, Ta, Nb, V, W, Mo, etc) (C, N)	Ni-Cr

En la Tabla 1. 2 se recogen algunas propiedades representativas de algunos carburos y nitruros de los metales de transición. Podemos observar en el cuadro que las propiedades del TiCN en general, son una combinación de las propiedades del TiC y del TiN.

Tabla 1. 2 Propiedades de carburos y nitruros de metales de transición^{24 25 26}

Material	Densidad (g/cm ³)	Módulo de Elasticidad (GPa)	Coef. Expansión Térmica (10 ⁻⁶ m/°C)	Dureza (HV)	Cond. Térmica (KW/mK)
WC	15.77	680	5.2-7.3	2200	0.10
TaC	14.5	285	6.6	1790	0.023
TiC	4.9	439	7.8	2900	0.017
TiN	5.29	400	9.4	2300	0.07
TiCN	4.9-5.8	450	8.2	3000	0.10

- **Cermets base Óxidos**

Los cermets base Óxidos están formados por partículas de Al₂O₃ embebidas en una matriz de Cr o Cr-Mo. Normalmente se usa cuando se necesita resistencia en contacto con metales fundidos para componentes que están expuestos a elevadas fuerzas de rozamiento.

Otros cermets de base óxidos más singulares (UO₂, ThO₂) se utilizan como combustibles para reactores nucleares.

- **Cermets base Boruros**

Los cermets de base boruro pueden estar formados por una fase dura constituida por un boruro simple de metal de transición o de un boruro mixto de metales de transición, y una matriz metálica de Fe, Ni, Co o Cr, o su aleación. Estos cermets son estables ante el ataque de metales fundidos o en estado vapor. Se utilizan en aeronáutica y para la fabricación de herramientas de corte o perforación^{20 27 28}.

Otro parámetro que hay que tener en cuenta respecto al refuerzo, es la cantidad de elementos de refuerzo en la matriz metálica, es un parámetro que también influye en las propiedades finales del material, estudios realizados sobre el TiC-NiMo con cantidades diferentes de refuerzo, muestra que el refuerzo aumenta la dureza del material pero disminuye la densidad de la pieza sinterizada y la fuerza de ruptura transversal²⁹. La cantidad de refuerzo habitual en los cermets oscila entre el 70%-80%.

Como se ha visto tras el análisis de los tipos de refuerzo cerámico en los cermets, las matrices típicas de los cermets son las formadas por Co y Ni y sus combinaciones con otros elementos, minoritariamente también se puede encontrar cermets de matriz Fe y Al, pero vamos a centrarnos en los dos primeros por su mayor rango de aplicación.

b) Fase metálicas o matrices

Como hemos explicado anteriormente, la matriz actúa como ligante embebiendo las partículas cerámicas en su seno. Las dos funciones principales que tiene que cumplir la matriz metálica en un cermet son:

- Tener buena mojabilidad sobre las partículas del material de refuerzo y ayudar a la densificación del material, a través de la sinterización en fase líquida o sólida.



- Mejorar la resistencia y tenacidad del material compuesto.

Las matrices de cobalto y níquel siguen estas directrices, pero además tienen otras características adicionales que se explican a continuación.

• Cobalto

El cobalto es una muy buena opción como matriz debido a su buena mojabilidad y la favorable solubilidad de WC, sus buenas propiedades mecánicas y su capacidad para someterse a ambientes agresivos a temperaturas considerables³⁰. El problema que tiene el Co es que es tóxico y contaminante. De hecho, enfermedades como la leucemia en la infancia han sido asociadas en ocasiones al contenido de cobalto en el aire³¹.

• Níquel

El níquel tiene unas propiedades muy similares al cobalto, aunque tiene algunas disimilitudes entre ellos. Como vemos en las Figura 1.6 y Figura 1.7, el Co proporciona más dureza que el Níquel al material, sin embargo, el Ni es más tenaz a la fractura que el cobalto. Una explicación para esto puede ser que los granos de fase dura se vuelven más finos con la cantidad de Co, lo que altera las propiedades de la mezcla²¹. La gran contraindicación que presenta es que al igual que el Co es tóxico.

Además los cermets de matriz metálica Ni tienen un problema adicional, la contaminación, y es que entre la matriz de Ni y la pieza a cortar se puede llegar a crear una reacción química si la pieza de trabajo también tiene un alto contenido de níquel (ello significa que la inertidad del cermet no aplica cuando se trata de níquel). Las aleaciones de alta temperatura y algunos aceros inoxidable están entre los materiales que contienen níquel y pueden causar problemas cuando se usan herramientas de cermets sin recubrimiento.³²

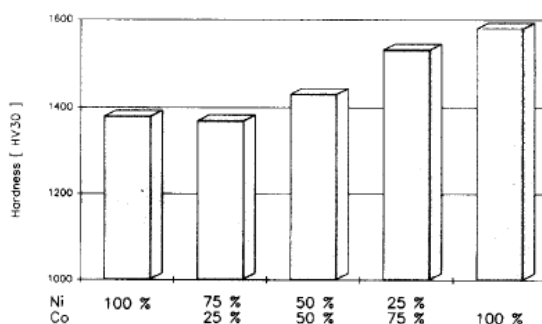


Figura 1.6 Valores de dureza de Ti(C,N) en función de la proporción Ni/Co en la matriz

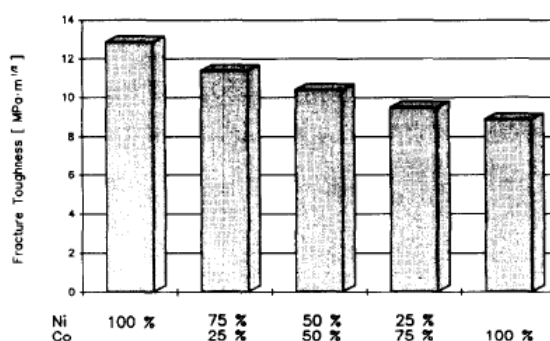


Figura 1.7 Tenacidad a la fractura de Ti(C,N) en función de la proporción Ni/Co en la matriz²¹

Al igual que con el refuerzo, un factor muy influyente en las propiedades del material, es la proporción con la que se encuentra la matriz metálica en él. Los cermetes típicamente utilizan entorno a un 70 % de refuerzo cerámico, luego solo el 30% o menos pertenece a la matriz metálica.

La Figura 1.8 muestra la influencia de la matriz metálica de Ni y Co en la dureza de un cermet de TiCN, en general, la dureza de estos los cermetes la proporciona la fase cerámica, por ello cuando aumenta el contenido de matriz metálica, la dureza del cermet disminuye.

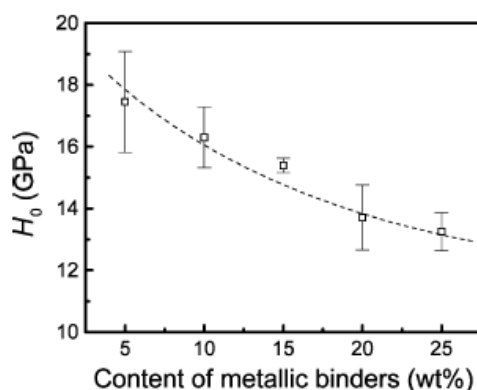


Figura 1.8 Dureza de un cermet de TiCN en función proporción en peso de la matriz de Co y Ni³³

La porosidad también disminuye con la cantidad de matriz metálica, como se ve en la Figura 1.9, aunque ésta no corresponde con un cermet, sino con un carburo cementado, la explicación es extensible a los cermetes. Observamos que a medida que aumenta el porcentaje en peso de matriz metálica, la fracción de fase líquida en volumen aumenta, esta fase líquida pertenece a la matriz metálica, que es el que menor punto de fusión tiene de los componentes de la mezcla, este al fundirse parcialmente se introduce en pequeños huecos que hasta hora no estaban cubiertos, aumentando la densidad y disminuyendo la porosidad^{34 35}.

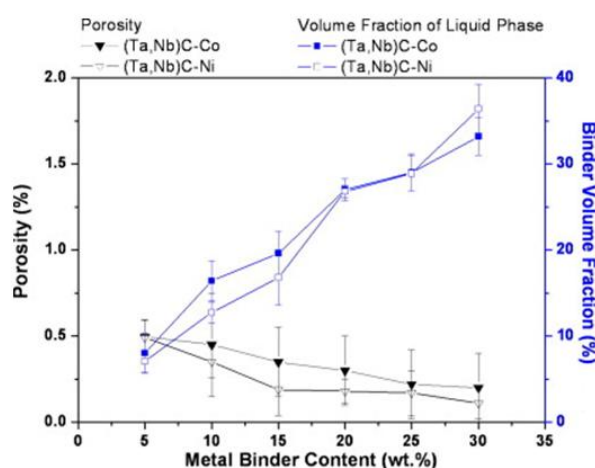


Figura 1.9 Influencia de la matriz metálica en la porosidad y fase líquida³⁶.

La finalidad de la unión matriz-refuerzo no es otro que combinar las excelentes propiedades de parte dúctil y frágil mediante una etapa de sinterización, esta etapa dará lugar a la microestructura típica del cermet, de la cual dependen las propiedades finales de estos materiales.

c) Microestructura

La microestructura de los cermets esta formada por dos fases, una fase es la correspondiente a la matriz metálica y la otra al refuerzo. La microestructura típica de los cermets es muy característica, puesto que entre refuerzo y matriz se forma una interfase con forma de anillo, que envuelve la fase dura del material, esta microestructura recibe el nombre de core-rim. El core-rim se forma durante la sinterización en fase líquida de los cermets.

En la Figura 1.10 podemos encontrar este tipo de microestructura perteneciente a un cermet de matriz metálica de Ni y Co con refuerzo de TiC .

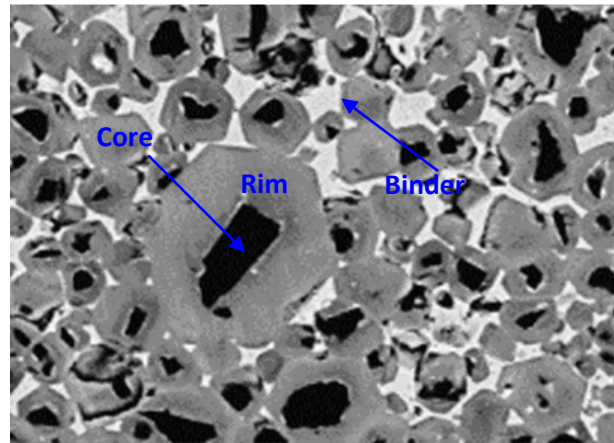


Figura 1.10 Microestructura típica de un cermet³⁷

Esta microestructura tiene lugar durante el proceso de sinterización en fase líquida por diferentes mecanismos de reordenamiento, disolución y precipitación³⁸ (Figura 1.5) que se explicarán a continuación.

- **Fase I. Reordenamiento:** Se produce reordenamiento de las partículas sólidas por capilaridad debido a la formación de fase líquida del elemento de menor punto de fusión, en este caso, la matriz metálica.
- **Fase II. Disolución y precipitación:** Este es un proceso de gran importancia para la formación de la microestructura core-rim. Ambos procesos de disolución y precipitación ocurren al mismo tiempo. En esta etapa algunos de los elementos de aleación más pesados como Mo, W, Ta y Nb¹⁶, quedan disueltos en la matriz, junto con pequeñas partículas cerámicas de refuerzo que también han logrado disolverse, estos elementos disueltos forman carburos y nitruros ((Ti, W, Mo)(C,N)) que precipitan alrededor de los materiales cerámicos no disueltos (core) formando el rim o anillo. Este anillo (rim), que está separando la fase dura no disuelta de la fase líquida en la sinterización, impide el crecimiento del grano de la fase dura por disolución y precipitación³⁹, mejorando así sus propiedades mecánicas.
- **Fase III. Engrosamiento microestructural:** Se produce la coalescencia entre partículas produciendo el engrosamiento de los cuellos y del tamaño de grano, disminuyendo así la porosidad.

Esta microestructura core-rim proporciona muy buenas propiedades mecánicas al impedir el crecimiento del grano mediante el rim pero también tiene un gran problema, y es que las tensiones producidas entre el rim y el core facilitan la aparición de grietas en el rim, fragilizando el material y disminuyendo la tenacidad del mismo.

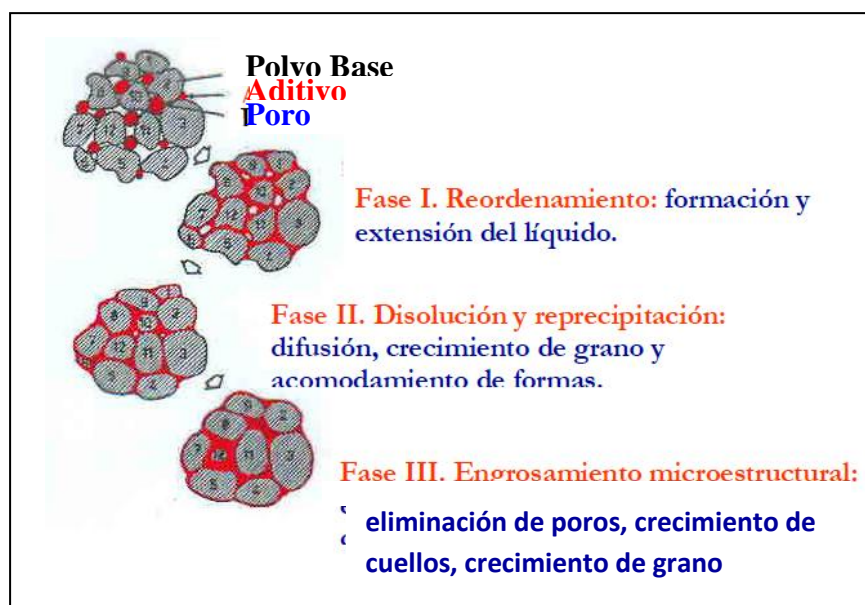


Figura 1. 11 Fases sinterización fase líquida³⁸

La sinterización de un material, es mucho mas compleja que lo explicado en las estas fases, pero aquí nos hemos centrado básicamente en lo que ocurre a nivel microestructural, para así entender mejor el por qué de la formación de esta microestructura y de las propiedades adquiridas.

Como hemos venido arrastrando desde el epígrafe 1.1. Materiales para herramientas de corte, el interés de este estudio en los cermets radica en la utilización de estos materiales como herramientas de corte. Tras el repaso realizado por los diferentes refuerzos y matrices para entender la función que realiza cada uno de ellos en el material, hemos seleccionado como objeto de este estudio los cermets de carbonitruro de titanio. Las razones son las siguientes:

El refuerzo de TiCN presenta mejores propiedades que los cermets de carburos y nitruros vistos anteriormente, puesto que muestra baja densidad, elevada dureza y alto modulo elástico.

Por otra parte, como matriz metálica se ha elegido M2. En estudios previos se ha demostrado que el uso del M2 como matriz del cermet incrementa las propiedades mecánicas, obteniendo además unos valores de densidad relativa muy cercanos a los de la total⁴⁰. Además coeficiente de expansión térmica del acero rápido, es $11.7 \cdot 10^{-6} \text{m}/^\circ\text{C}$, muy similar al del TiCN por lo que se evitan tensiones internas entre una fase y otra.

Por estas razones vamos a centrarnos y a desarrollar un poco más los materiales que nos ocupan en este proyecto.

1.3. CARBONITRURO DE TITANIO

Los cermet de carbonitruro de titanio se inventaron en la década de 1930, pero su auge realmente comenzó a principios de 1970. El TiCN fue desarrollado a partir de TiC mediante la adición de TiN formando una solución sólida sustitucional donde átomos de nitrógeno sustituyen a los de carbono, sin una proporción determinada⁴¹ pero siguiendo el patrón $Ti(C_{1-x}N_x)$, quedando los átomos de C y N dispuestos en los planos (1/2, 0, 0) como se muestra en la Figura 1.12. Tanto la estructura cristalina del TiC, del TiN como la del TiCN es una estructura cúbica centrada en las caras FCC, aunque el parámetro de celda es ligeramente más pequeño en el TiN que en el TiC.

Una de las formas más comunes de producir carbonitruro de titanio es la compactación en caliente, presionando bien mezclados polvos de TiC y TiN en vacío, por ejemplo, a 1800 ° C y 27,6 MPa durante 5 horas⁴², o a 1600 ° C y 3000 MPa durante 1 h⁴³.

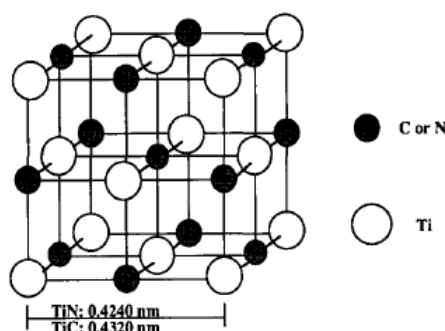


Figura 1.12 Estructura cristalina de TiCN¹⁷

El incremento de nitrógeno en la estructura del TiC debido a la sustitución produce, mayor resistencia a la oxidación, mayor conductividad térmica, mayor dureza en caliente, mayor dureza al choque térmico y mayor resistencia a la ruptura transversal⁴⁴. Además la adición de nitrógeno evita el crecimiento de grano de la fase dura en los cermet³⁹. Esta mejora en las propiedades es debida a que este tipo de cermet son capaces de combinar las propiedades de los nitruros y de los carburos por separado. La Tabla 1. 3 muestra la mejora de propiedades de los cermet con TiCN como refuerzo respecto a los de TiC.

Tabla 1. 3 Comparación de las propiedades de TiC-cermet y Ti(C,N)-cermet a altas temperaturas¹⁶

Cermet	1000 °C Microhardness (kg mm ⁻²)	900 °C Strength (TRS) (MPa)	1000 °C Weight gain (mg cm ⁻² h ⁻¹)	1000 °C Therm. cond. (W m ⁻¹ deg ⁻¹)
TiC-cermet ^a	500	1050	11.8	24.7
Ti(C,N)-cermet ^b	600	1360	1.6	42.3

^aTiC-16.5Ni-9Mo; ^bTiC-20TiN-15WC-10TaC-5.5Ni-11Co-9Mo.

Por tanto, la influencia del ratio C/N que se presenta en este tipo de compuestos, afecta a las propiedades del producto final de todos los carburonitruros de metales de transición⁴⁵. En algunas investigaciones realizadas sobre este ratio en cermet de TiCN con matriz de Co/Ni, han dado como resultado que las propiedades optimas han sido conseguidas con un ratio C/N=1 (Figura 1.13), consiguiendo una mayor dureza y resistencia a la ruptura transversal que los demás, lo cual es debido a una microestructura con una fase de dispersión más fina y dura y a un rim mas delgado⁴⁶.

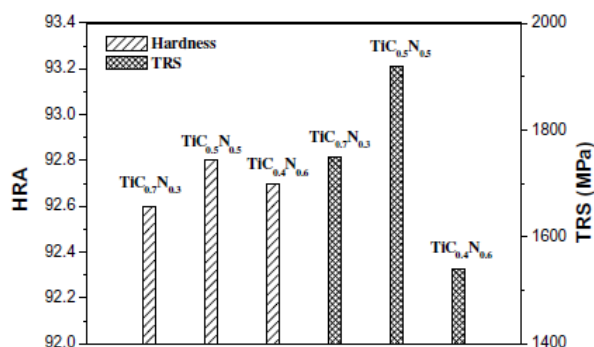


Figura 1.13 Propiedades de los cermets TiCN en función del ratio C/N³⁸

El TiCN posee un excelente conjunto de propiedades¹⁶ tales como:

- Alto punto de fusión
- Compromiso dureza-resistencia
- Conductividad térmica
- Estabilidad química
- Resistencia a la oxidación
- Baja resistividad eléctrica
- Gran capacidad como recubrimiento protector
- Ligeros en peso

Este conjunto de propiedades hacen que éste sea un material con un gran potencial industrial, por ello, el TiC está siendo reemplazado en los cermets de aplicaciones de herramientas de corte por el TiCN.

La principal aplicación de los TiCN cermets son las herramientas de corte. Las herramientas de corte fabricadas con cermets de TiCN producen un mejor control de precisión la geometría de las piezas de trabajo, un mejor control de la viruta y de la tolerancia, alargan la vida de la herramienta, mejoran el acabado superficial, aumentan el ritmo de alimentación y mantienen constante las dimensiones críticas³⁹. Además la entalpía de formación relativamente alta de carbonitruro de titanio aumenta la resistencia a la aportación de filos y evita la formación de cráteres.

Actualmente se comercializan de manera principal dos tipos de cermets, los basados en el carburo de titanio y los basados en el carbonitruro de titanio.

1.4. ACERO RÁPIDO

La llegada de los aceros rápidos (High Speedy Steel) alrededor de 1905 hizo grandes avances en la historia de los materiales de herramientas de corte, aunque fue reemplazado más adelante por otros materiales más novedosos como carburos cementados y cerámicas que podían maquinar mucho más rápido que las herramientas HSS⁴⁷.

A pesar de este hecho, todavía se utiliza como material de corte para herramienta en determinadas circunstancias⁵⁰:

- Donde la geometría de la herramienta y los mecanismos de formación de viruta son complejas, tales como brocas helicoidales, escariadores, etc.....
- En herramientas con compuestos frágiles como los carburos, cerámicas, etc...
- En industrias a pequeña escala donde no pueden permitirse costosas herramientas
- En máquinas de mecanizado pequeñas que no puede aceptar de alta velocidad de alimentación.

HSS is tailor-made for cutting tools.



Figura 1. 14 Herramientas fabricadas de HSS⁴⁸

Además, con el tiempo, el acero rápido también ha evolucionado, la eficacia, la eficiencia y su rango de aplicación han mejorado poco a poco por el desarrollo de sus propiedades a través de⁵⁰:

- El refinamiento de la microestructura
- La adición de gran cantidad de cobalto y vanadio para aumentar la dureza en caliente y resistencia al desgaste respectivamente.
- La fabricación por el proceso de polvo metalúrgico
- El recubrimiento de la superficie con el calor y el materiales resistentes al desgaste como TiC, TiN y otros, por deposición química de vapor (CVD) o deposición física de vapor (PVD)

Las propiedades del HSS son superiores a las de las herramientas de acero al carbono y han sido utilizadas ampliamente desde la década de 1940 puesto que pueden soportar altas temperaturas sin perder su dureza. Esta propiedad permite al acero rápido cortar más deprisa que el acero al carbono, de ahí el nombre de acero rápido. A temperatura ambiente, los HSS generalmente muestran una alta dureza (por encima de HRC60) y una alta resistencia a la abrasión (generalmente vinculada al contenido de vanadio utiliza a menudo en HSS) en comparación con las herramientas de acero al carbono y aceros de herramientas⁴⁹.

Las propiedades características que presentan los aceros rápidos dependen en gran medida del grado de aleantes, pero genéricamente y a modo de resumen podemos destacar las siguientes:

- Dureza
- Dureza en caliente
- Tenacidad
- Templabilidad
- Resistencia al desgaste

Los aleantes son añadidos al hierro o acero para cubrir las deficiencias que presentan estos materiales frente a aplicaciones tan exigentes como las de herramientas de corte. Los efectos mas importantes de cada uno de los aleantes están resumidos en la Tabla 1. 4.

Tabla 1. 4 Propiedades de los aleantes del acero rápido

Aleante	Propiedades
C	Aumenta la dureza y resistencia al desgaste
Cr	Reduce la oxidación y contribuye a mejorar la mojabilidad
W	Mejora las propiedades de corte, la dureza en caliente y mejora la mojabilidad
Mo	Similar efecto que el W pero con menor cantidad de elemento
V	Aumenta resistencia al desgaste y dureza en caliente
Co	Mejora la dureza en caliente y la conductividad

Los efectos de cada uno de los aleantes no son solo proporcionados por el elemento en sí, sino por los carburos que forman la mayoría de ellos.

Existen diferentes tipos de aceros rápidos clasificados según el grado de aleación y el tipo de aleantes que compone el acero. Las composiciones más comunes del acero rápido quedan reflejadas en la siguiente Tabla 1. 5.

Tabla 1. 5 Tipos de acero rápido⁵⁰

Tipo	C	W	Mo	Cr	V	Co
T-1	0,70	18		4	1	
T-4	0,75	18		4	1	5
T-6	0,80	20		4	2	12
M-2	0,80	6	5	4	2	
M-4	1,30	6	5	4	4	
M-15	1,55	6	3	5	5	5
M-42	1,08	1,5	9,5	4	1,1	8

Como hemos visto, tanto el TiCN como el HSS son materiales con excelentes propiedades, por lo una combinación de sus propiedades podría cubrir las deficiencias que tienen cada uno de ellos por separado.

La pulvimetalurgia permite la combinación de estos dos materiales mediante diferentes métodos de mezcla, pudiendo así extraer del proceso un material compuesto que alcanza mejores propiedades que cada uno de los materiales de la mezcla por separado. Los sistemas de mezcla de materiales en pulvimetalurgia se realizan mayoritariamente por dos sistemas, molienda convencional y molienda por mecano-síntesis.



1.5. ASPECTOS GENERALES DE LA MOLIENDA

En este epígrafe vamos a desglosar un poco más los diferentes tipos de moliendas existentes y sus finalidades. La molienda se puede dividir en dos grandes grupos, la molienda convencional y la mecanosíntesis. Esta última está basada en los principios de la molienda mecánica con las modificaciones pertinentes para adaptarla a las necesidades de síntesis o molienda de los diferentes materiales.

a) Molienda convencional

La molienda convencional es una manera menos energética de mezcla y se utiliza cuando se precisan condiciones de alta homogeneidad y los tiempos de mezcla exigidos son cortos⁵⁰. No hace uso de elementos mezcladores, como bolas o barras, por lo que la fractura y soldadura del polvo son mínimas.

b) Mecanosíntesis

La mecanosíntesis engloba todos los procesos mecánicos que involucran la repetida deformación, fractura y soldadura continua de partículas al estar sujetas a una molienda constante y cuya finalidad es la obtención del material⁵¹.

- **MM (Mechanical milling)**

Molienda Mecánica. Su principal finalidad es homogeneizar el producto final y reducir el tamaño de las partículas. La composición química de la muestra no varía tras el tratamiento. Utiliza polvos aleados o prealeados por lo que para conseguir el mismo efecto la MM necesita la mitad de tiempo⁵².

Hay muchos y diferentes estudios de la variación de los parámetros de MM, como el tiempo, la atmósfera o la velocidad⁵³, y su efecto en los cermet, en general, una buena elección de los parámetros de la MM mejora el afino de grano y la homogeneización respecto a la molienda convencional.

- **MA (Mechanical Alloying)**

Aleado Mecánico. Este tipo de molienda permite obtener una aleación a niveles atómicos, debido a fenómenos de difusión⁵¹.

El MA no es un proceso para producir materiales compuestos, como son los cermet, pero sí para elaborar alguno de los componentes de estos, como el TiCN, TiC⁵⁴ o muchos otros que serán utilizados posteriormente en la MM para producir cermet.

Las condiciones de trabajo de MA son más severas que las de MM, ya que utilizan mayores tiempos y mayores velocidades para lograr sus aleaciones.

- **dMA (Double Mechanical Alloying)**

Doble Aleado Mecánico. Consiste en la aplicación de dos tratamientos mecánicos consecutivos produciéndose en cada uno de ellos los reactivos para el siguiente proceso⁵². La primera etapa consta del refinado y homogeneización de la mezcla, esta mezcla se somete a altas temperaturas para pasar a la fase dos, donde es molida de nuevo para reducir el tamaño de grano.

Esto parece ser un procedimiento útil para producir intermetálicos finos en sistemas de aleaciones que no pueden ser directamente producidos por molienda⁵⁵.



Este proceso, al igual que el MA no está diseñado para producir la mezcla de polvos para la obtención de cermetes pero sí para obtener sus componentes.

- **MD (Mechanical Disorder)**

Desorden Mecánico. El tratamiento mecánico se realiza para obtener productos en los que se ha destruido el orden a largo alcance, lográndose una fase amorfa¹⁶. Muy similar a MM.

- **M2A (Mechanically Activated Annealing)**

Recocido activado mecánicamente. Consiste en un tratamiento térmico tras la activación del material por molienda. Permite disminuir la temperatura necesaria para inducir reacciones químicas tras un periodo de molienda de los reactivos.

- **MASHS (Mechanically Activated Self-Propagating High-Temperature Synthesis)**

Síntesis mecánica activada mediante autopropagación a altas temperaturas. En el proceso MASHS la mezcla de polvo es mecánicamente aleado para producir estructura nanocristalina y después se inicia el proceso de autopropagación a altas temperaturas (SHS), presionando el polvo en forma de pastilla y encendiéndolo en un horno. La MA disminuye la temperatura de ignición del material hasta 100 °C⁵⁵.

- **MSR (Mechanically Induced Self-Sustaining Reaction)**

Reacciones de Autopropagación Inducidas Mecánicamente. Este tipo de proceso es similar a las reacciones de auto-propagación a alta temperatura (SHS). Cuando la reacción inducida por la molienda de alta energía es suficientemente exotérmica se producen las denominadas reacciones autosostenidas. Una vez iniciada, la reacción se propaga instantáneamente a través de la carga por un proceso denominado de combustión de auto-propagación⁵⁶.

Las MSR pueden utilizarse para producir una gran variedad de materiales, entre ellos, compuestos refractarios y composites.

Se ha demostrado que MRS puede ser un método apropiado para preparación de pre-reactivos para MM⁵⁷. Aunque hay investigaciones que apuntan que cermetes de base carbonitrúro con matriz de Ni o Co pueden ser producidos por MRS en un solo paso, mezclando a la vez refuerzo y matriz, obteniendo un material con una combinación óptima de dureza y tenacidad, además de conseguir una gran homogeneidad⁵⁸.

- **RM (Reaction Milling or Mechanochemistry)**

Molienda Reactiva. La molienda reactiva supone una alternativa a los procesos clásicos, se basan en reacciones mecanoquímicas que generalmente progresan de manera continua con el tiempo de la molienda por procesos de difusión pudiendo llegar a ser autosostenidas.

Se ha comprobado que la activación mecanoquímica de sólidos cambia su reactividad, debido a la acumulación de defectos en situación de no-equilibrio, lo cual repercute en la disminución de las energías de activación para que se den ciertas reacciones químicas⁵⁹.

Por otra parte, se ha demostrado que los carbonitrúros de los metales de transición de los grupos IVB y VB, tanto simples como mixtos, pueden obtenerse mediante una reacción de auto-propagación inducida mecánicamente a partir de la mezcla de los elementos en atmósfera de



nitrógeno consiguiendo una elevada homogeneidad química, estructural y microestructural y pueden ser considerados como monofásicos⁵⁸.

- **Cryomilling**

En el proceso de molienda en frío, los productos a mezclar se enfrían y por tanto se fragilizan utilizando nitrógeno líquido criogénico o dióxido de carbono. Es una molienda de alto rendimiento, que proporciona una elevada proporción de producto fino o extrafino⁶⁰.

A menudo se requiere esta técnica para el tratamiento de materiales difíciles de conseguir con una molienda convencional. Termoplásticos, elastómeros, ceras y también algunos productos farmacéuticos son simplemente demasiado elásticos o tienen un punto de fusión muy bajo, esto hace que sea difícil pulverizarlos en condiciones normales. Por ello la molienda criogénica es un método viable para conseguirlo, ya que las bajas temperaturas fragilizan el material permitiendo la disminución del grano en la molienda⁶¹.

Estudios realizados sobre el material compuesto WC-Co comparando molienda a temperatura ambiente con molienda criogénica a -30°C, ambas durante una 1h y en seco en un molino de bolas horizontal, dan como resultado niveles mayores de densificación y dureza para la molienda realizada bajo condiciones criogénicas. Sin embargo el tamaño de grano no varía significativamente en este proceso⁶².

Hay que decir que este tipo de molienda utiliza muchos recursos, por ello solo son óptimas para materiales que en su estado natural no pueden ser molidos, este no es el caso de los *cermets*.

- **Rod Milling**

Este método fue desarrollado en Japón y tiene como finalidad minimizar la contaminación de la mezcla. Para ello, utiliza el mismo sistema que un molino de bolas pero cambiando estas por barras, consiguiendo así un predominio de las fuerzas cortantes que muelen mejor y evitan el desgaste del medio de molienda⁵⁵.

Todos estos tipos de mecanosíntesis parecen tener un punto común, puesto que todos ellos hacen uso de la molienda mecánica con pequeñas variantes, siempre y cuando se disponga de los elementos aleados o prealeados necesarios para realizar la mezcla. Sino, se utilizará previamente la aleación mecánica para sintetizar los compuestos.

Debido a la importancia de la MM en el mundo de los materiales compuestos, en el siguiente punto vamos a desarrollar más a fondo la influencia de los diferentes parámetros de la MM en los *cermets* (que son además coincidentes con los de la AM) e identificar además las diferencias respecto a la molienda convencional.

1.6. MOLIENDA MECÁNICA

La molienda mecánica nace, bajo los principios de la aleación mecánica, en 1966 creada por John Benjamín en el INCO (International Nickel Company). Este descubrimiento fue el resultado de una larga búsqueda para la producción de una superlación de Níquel que sería duro a altas temperaturas por dispersión de óxidos y también tendría gran dureza a temperaturas medias por la precipitación de la fase gamma del níquel⁵⁵. Benjamín buscaba producir una dispersión de óxidos en superlaciones a base de hierro y níquel con el fin de aumentar su resistencia mecánica a altas temperaturas⁶³. Para ello emplearon un proceso energético de molienda; el material así producido se utilizó por primera vez, en la fabricación de alabes de turbinas de gas, obteniendo buenos resultados.

Los procesos de molienda se basan las colisiones de alta energía mecánica a las que es sometido el polvo mediante las bolas o cuerpos molidores. Estas colisiones provocan la repetida deformación, fractura y soldadura continua de partículas al estar sujetas a una molienda constante, provocando diferentes cambios en el polvo de partida, estos cambios pueden ser externos, internos y físicos⁶⁴:

- Externos: Los cambios externos hacen referencia a cambios en la morfología de las partículas, como la forma, textura, tamaño y distribución de partículas.
- Internos: Los internos afectan a factores como la composición química, por incorporación de gases o fluidos procedentes del entorno de molienda, y a otros como la acritud, la densidad de dislocaciones, la mejora de la homogeneidad, y al afino de estructuras.
- Físicos: Estos últimos afectan a las propiedades mecánicas (resistencia a la deformación y dureza), las propiedades físicas y químicas y a las propiedades pulvimetalúrgicas (densidad aparente, flujo, compresibilidad, sinterabilidad y densidad del sinterizado).

La molienda mecánica presenta frente a otros métodos de obtención de polvo, la característica fundamental de realizarse en estado sólido, eliminando de esta forma las limitaciones asociadas a los puntos de fusión y solubilidades relativas. Permite así, la creación de nuevos materiales aleando componentes de muy diferentes tipos de fusión, y consiguiendo síntesis de aleaciones o materiales compuestos con componentes altamente dispersados, muy lejos de su estado de equilibrio térmico⁶⁵.

Como el objeto de este estudio es lograr una mejora en la compactación y la homogeneización de los cermets mediante molienda mecánica, vamos a centrar la molienda mecánica y sus efectos en estos materiales para conocer como van a ser influenciadas sus propiedades por la MM.

a) Molienda Mecánica en materiales compuestos tipo cermets

Para entender mejor la complejidad de la molienda mecánica y donde residen sus puntos fuertes y sus principales dificultades a la hora de aplicar esta molienda a materiales compuestos como los cermets y los carburos cementados, se va a desarrollar en este punto los objetivos de la molienda mecánica, ventajas e inconvenientes de la misma y parámetros de influencia

Los principales objetivos a alcanzar por la molienda mecánica en el procesado de los cermets son los siguientes⁵³:

- Reducción del tamaño de partícula del componente frágil
- Dispersión de las partículas en la matriz
- Formación de aglomerados de la parte dúctil con la frágil.
- Homogeneización entre fases



Estos objetivos marcados son a nivel microestructural, pero la consecución de estos objetivos da lugar a una mejora de las propiedades mecánicas del material que es en realidad lo que se busca finalmente.

La alternativa de intentar cumplir estos objetivos mediante la molienda mecánica surge por la imposibilidad de hacerlo con una molienda tan poco energética como la convencional. Realmente no es que una sea mejor que otra, sino que dependiendo el material y la aplicación se necesitará una molienda mas o menos energética para conseguir unas propiedades concretas u otras.

En el siguiente listado aparece una comparativa de las ventajas e inconvenientes de la molienda mecánica frente a la molienda convencional.

- **Ventajas**

- Reduce el tamaño de partícula
- Gran homogeneización
- Posibilidad de grandes cantidades de refuerzo
- Amorfización de materiales
- Endurecimiento por deformación y dispersión⁶³

- **Inconvenientes**

- Contaminación proveniente de los cuerpo moledores
- Tiempo de molienda muy prolongado
- Riesgo de oxidación⁶³
- Reactividad del polvo con otros elementos de la molienda como PCA o la atmósfera.
- Dificil reproducibilidad por la gran cantidad de parámetros a controlar.

El actual proceso de molienda mecánica, es un proceso complejo que involucra a gran cantidad de parámetros que influye en la microestructura final del polvo y sus propiedades, conocer y controlar estas variables es importante para lograr los objetivos deseados.

b) Parámetros de influencia de la Molienda Mecánica en cermets

Estos parámetros de molienda y su influencia han sido ampliamente investigados, por tanto en este punto se tratara de hacer una síntesis enfocada a los materiales compuestos y carburos cementados.

- **Materias primas**

Las materias primas van a ser las que proporcionen las características del polvo inicial, y por tanto las que determinen la evolución específica del proceso. Normalmente, los polvos iniciales de los que se parte pueden ser elementales o compuestos⁶⁵, como polvos prealeados, carburos, óxidos, intermetálicos, etc..

Dependiendo del tipo de materias primas utilizadas en la etapa de molienda habrá predominio de un tipo de proceso u otro. Los tras grandes binomios a la hora de clasificar la materias primas para la molienda mecánica en materiales compuestos son dúctil-dúctil, dúctil- frágil y frágil- frágil.

○ Dúctil-dúctil

Cuando los componentes de la molienda son de este tipo, hay un predominio de la soldadura frente a la fractura. Se produce una deformación de la partícula para dar lugar a una especie de partículas laminadas, que se soldarán en frío entre ellas con el tiempo de molienda, obteniendo un material final mucho más homogéneo. Se produce en el caso de la mezcla de dos materiales metálicos para obtener una aleación o intermetálico⁶⁵. El proceso completo queda representado en la Figura 1.15.

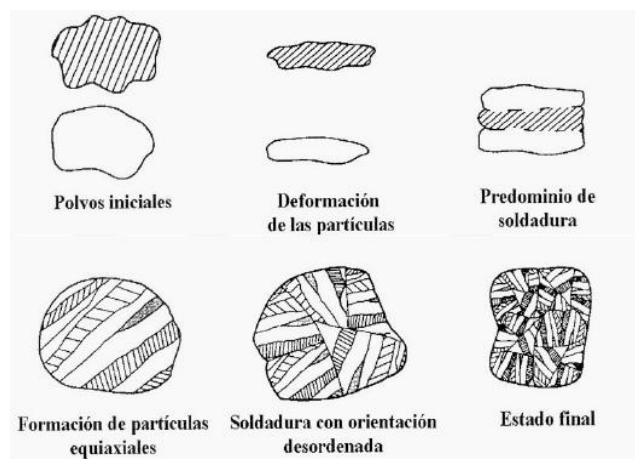


Figura 1.15 Proceso de molienda mecánica en materiales dúctiles⁶⁶

En la Figura 1.16 se puede visualizar estas etapas en un proceso real de una aleación Fe-Fe₃C mediante un molino Atritor

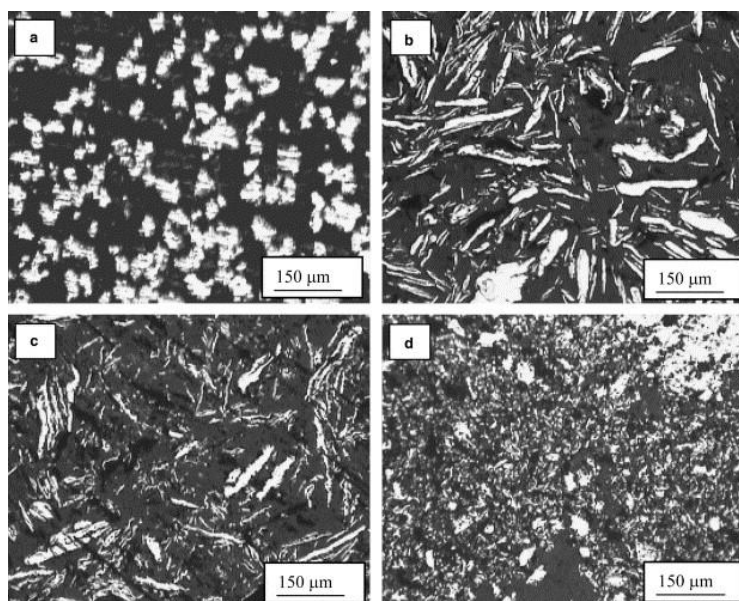


Figura 1.16 Microestructura de un cermet base carburo Fe-Fe₃C obtenido mediante molienda de materiales dúctil-dúctil⁶⁷

○ Dúctil-frágil

La MM con este tipo de materiales, se caracteriza por ser un proceso rápido de dispersión y posterior difusión, donde las partículas frágiles, según van fracturándose y son envueltas dentro del material dúctil. Se produce el afinamiento de las partículas y la homogenización del material, y en el mejor de los casos un endurecimiento por dispersión⁶⁵. Al final, la homogeneización del producto puede ser parcial o total, dependiendo de la dispersión y de la solubilidad del elemento frágil en la matriz del elemento dúctil.

Este método permite la obtención de fases amorfas y materiales compuestos como los cermet, además es capaz de conseguir materiales con una elevada fracción volumétrica dispersa⁶⁵.

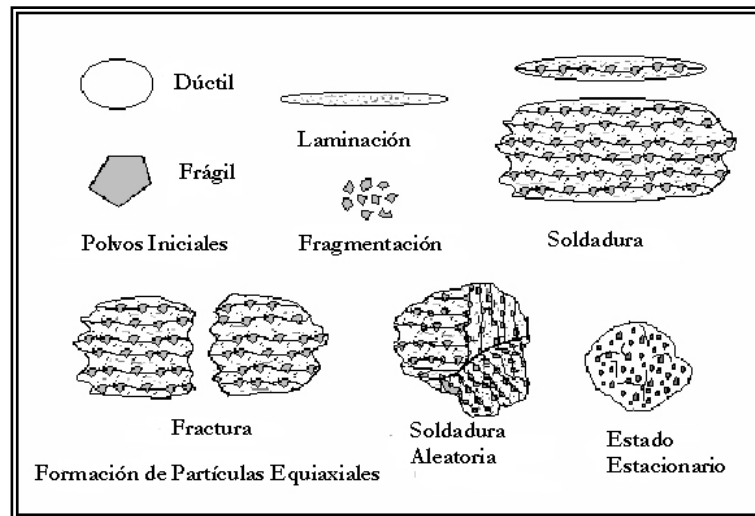


Figura 1.17 Etapas de MM en un material dúctil-frágil⁶⁸

Las etapas representadas en la Figura 1.17 son las siguientes:

1. Materia prima
2. Deformación de las partículas dúctiles y fractura de las frágiles.
3. Predominio de la soldadura, formación del polvo compuesto
4. Endurecimiento del polvo y fractura
5. Formación de granos equiaxiales unidos mediante soldadura.
6. Afino de la estructura, homogeneización del material.

La siguiente microestructura en la Figura 1.18 es un ejemplo de molienda mecánica dúctil-frágil, la parte dúctil es la matriz de Ni en el caso A y de Ni y Co en la foto B, y la parte frágil las partículas TiC. Mezclados con un molino planetario con bolas WC-Co en etanol durante 24 horas⁶⁹. El resultado es el explicado anteriormente. Las partículas frágiles están embebidas en una matriz dúctil y con precipitados en forma de anillo alrededor de las partículas frágiles.

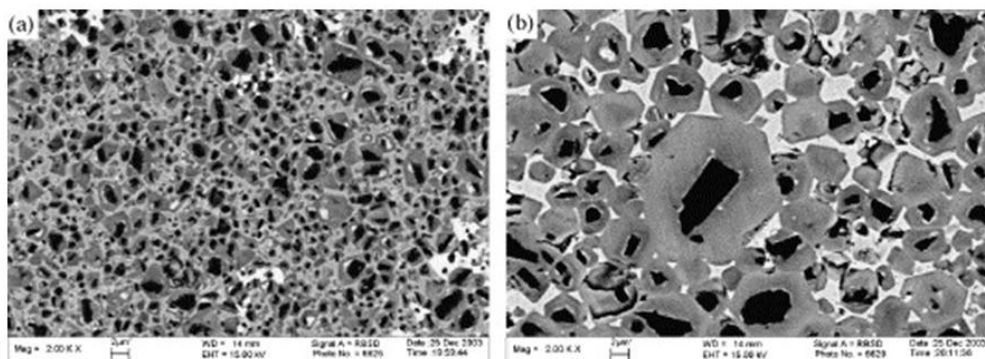


Figura 1.18 Microestructura de un carburo cementado WC-Co obtenido mediante molienda de materiales dúctil-frágil⁶⁹

- Frágil-frágil:

En esta combinación se produce un claro predominio de la fractura por parte de ambos elementos de la mezcla.

La Figura 1.19 representa la nanoestructura sinterizada de SiC y BCN formado por aleación mecánica.

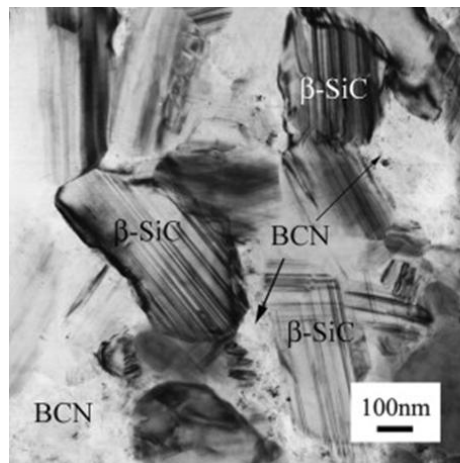


Figura 1.19 Nanoestructura de SiC-BCN obtenido mediante molienda de materiales frágil-frágil⁷⁰

- **Tipo de molino**

El motivo de la descripción del molino usado, es analizar sus ventajas e inconvenientes para justificar la elección del equipo adecuado para cada práctica determinada. Los principales molinos mecánicos son.

- Molino planetario:

Este molino debe su nombre al movimiento de la vasija que se produce dentro del mismo, la vasija adquiere un movimiento circular y otro rotacional alrededor de su propio eje como se muestra en la Figura 1.20.

Como ventajas se pueden destacar la facilidad para la carga y descarga de la vasija y altas velocidades de impacto. Como inconveniente, que el desgaste de los materiales de las paredes o el de las bolas con las paredes formen contaminación, y que por falta de control de la velocidad las bolas se pueden quedar girando en la periferia⁵⁵.

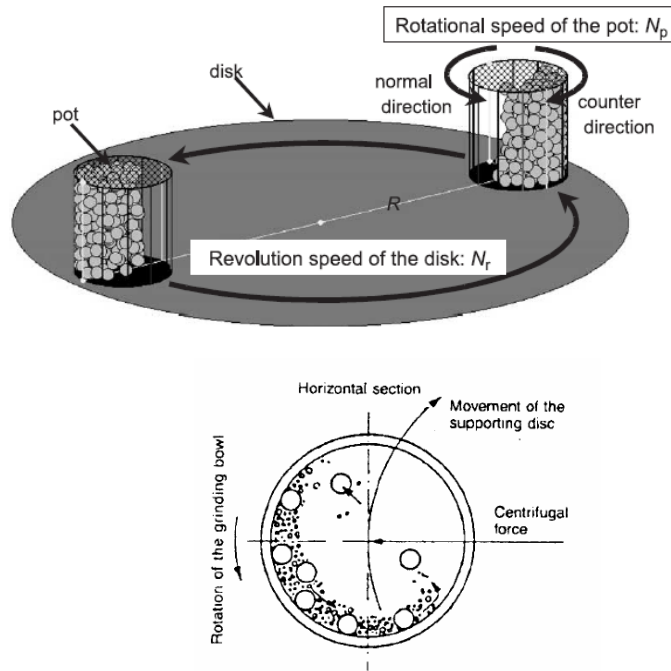


Figura 1.20 Esquema de un molino planetario⁷¹

○ Molino Atritor:

El concepto más importante del Atritor es que el polvo que hay en su interior con el conjunto de las bolas es removido mediante un impulsor central, no teniendo que utilizar ni la rotación ni la vibración del tanque que origine pérdidas de potencia para conseguir los efectos de la molienda mecánica⁵⁵.

Lo podemos encontrar en dos configuraciones; vertical y horizontal (Figura 1.21)

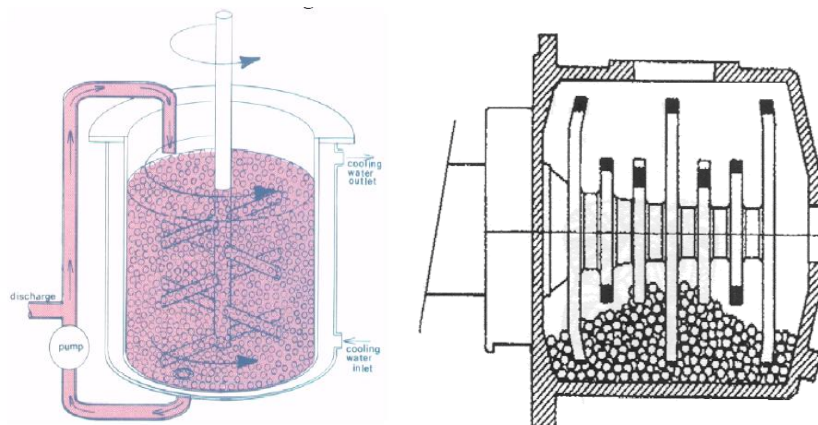


Figura 1.21 Molino Atritor vertical y horizontal⁷²

En si es un sistema bastante sencillo, pero posee desventajas en la carga y descarga del material, y en el sellado para garantizar que no se pierda el vacío mientras se esta moliendo⁷³.

○ Molino vibratorio

El molino vibratorio opera por la agitación de pequeños contenedores a alta frecuencia en ciclos complejos que involucran movimientos en tres dimensiones. Este tipo de molinos que es de más alta energía comparado con los molinos atricionadores, fue desarrollado originalmente para pulverizar muestras espectrográficas⁵⁵.

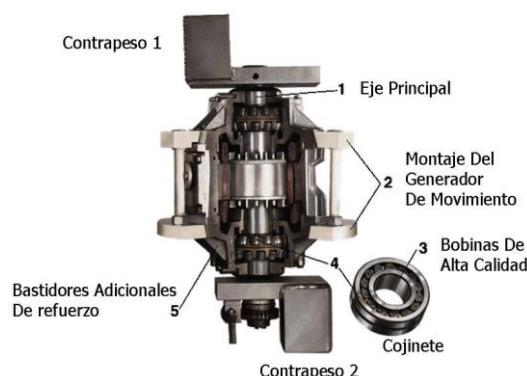


Figura 1.22 Mecanismo del motor de un molino vibratorio⁷⁴

En la Figura 1.22 se puede detallar los componentes que tiene un motor de un molino vibratorio, donde se observa los contrapesos, ambos por fuera de la línea axial del eje principal, su principal función es generar un movimiento exacto en tres dimensiones.

Las principales ventajas que proporciona este mecanismo de molienda son la distribución uniforme de tamaño de partículas y menor requerimiento de energía que los molinos convencionales. Además pueden moler una gran variedad de materiales y tienen una gran facilidad de carga y descarga del material⁷³. Las principales desventaja de este mecanismo es la contaminación del material.

En el siguiente cuadro se puede ver un resumen de las principales características de algunos de los molinos vistos en los apartados anteriores.

Tabla 1. 6 Cuadro comparativo de tipos de molinos⁷³

TIPO DE MOLINO	CARACTERÍSTICAS				
	ATTRITOR	PLANETARIO	RODILLOS	VIBRO ENERGIA	COMBINADO
Alta Energía	✓	✓	✗	✓	✓
Carga / Descarga	Difícil	Fácil	Fácil	Muy Fácil	Muy Fácil
Velocidad Impacto	Muy alta	Media	Baja	Media	Media
Control Externo	Bajo	Medio	Alto	Alto	Alto
Costo Comercial	Bajo	Alto	Alto	Medio	Bajo

● Tipo de vasija

Hay dos parámetros fundamentales relacionados con la vasija que influyen en el proceso de molienda; la forma de la vasija y el material.

○ Forma de la vasija

El diseño interior de la vasija parece ser importante. Tenemos típicamente 2 tipos de fondo plano y redondeado⁴⁵ (Figura 1.23)



Figura 1.23 Vasijas de final redondeado y plano⁷⁵

Harringa et al ⁷⁶ ha investigado el efecto de la geometría interna de la vasija de molienda en el sistema Si-Ge utilizando los dos tipos de vasija en Molinos vibratorios. Ellos descubrieron que la reacción en estado sólido de los polvos de Si-Ge, ocurrían de manera significativamente más alta en las vasijas de fondo plano que en las vasijas de fondo redondeado. Este parámetro no ha sido tan ampliamente investigado como otros, por ello no tenemos referencias sobre la geometría de la vasija y los cermets.

○ Material

El material toma especial importancia debido a la contaminación de las muestras. El medio de molienda mecánica es un medio agresivo para el material, debido a que esta sometido a impactos continuos por parte de las bolas de la molienda en los muros interiores de la vasija, esto puede producir el desprendimiento del material e incorporarlo al polvo, alterando sus propiedades⁵⁵.

Pueden darse dos circunstancias:

Que el material de la vasija y el polvo usado para la molienda son el mismo material, en este caso se puede hacer una estimación de la cantidad de material desprendido para compensar la mezcla a medida que se vaya produciendo el desprendimiento en el proceso de molienda.

Que el material de la vasija y el del polvo sean distintos, entonces inevitablemente se produciría la contaminación del polvo de molienda⁵⁵.

● **Velocidad de molienda**

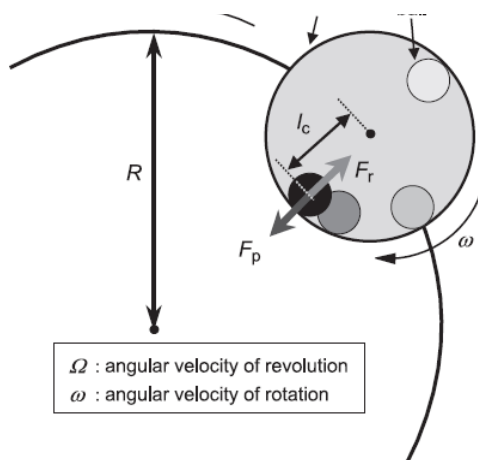
La velocidad de molienda junto con el tiempo son los parámetros más importantes a tener en cuenta puesto que son los que influyen en mayor medida en las propiedades del material.

La velocidad de molienda se refiere a velocidad de rotación del molino Ω (Figura 1.24), esta velocidad afecta directa o indirectamente a varios factores durante la molienda, como pueden ser el afinamiento de partículas, la dispersión de las mismas, el incremento de la contaminación dentro de la vasija, el incremento de temperatura o el desgaste de la vasija de molienda⁵⁵.

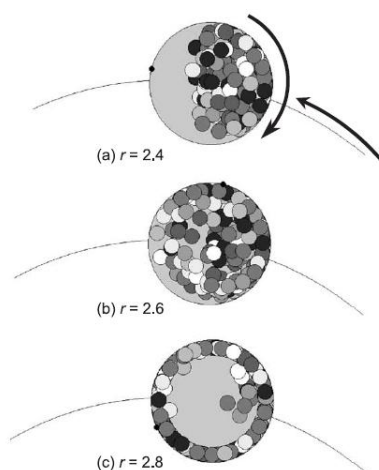
Pero para que la molienda pueda producirse el control de la velocidad es fundamental, ya que existe una velocidad a partir de la cual las bolas quedan adheridas a las paredes interiores de la vasija por la fuerza centrífuga impidiendo el proceso de molienda, esta velocidad es conocida como *velocidad crítica* N_c .

Un parámetro que ayuda a medir la velocidad crítica, es el “radio de velocidad” que relaciona la velocidad del molino con la de la vasija ω .

$$r = \frac{\omega}{\Omega}$$

Ecuación 1. 1. Radio de velocidad de molienda**Figura 1.24 Modelo centrífugo de un molino planetario⁷¹**

En la Figura 1.25 se muestra una aceleración progresiva de Ω mediante una simulación basa en DEM (Discrete Element Method) que es uno de los métodos de simulación más fiables para ver el comportamiento de partículas sólidas⁶¹.

**Figura 1.25 Posicionamiento de las bolas con diferentes ratios de velocidad⁷¹**

La simulación esta hecha en un molino planetario con molienda en seco con polvo de Hidróxido de Aluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$ y bolas de Zirconio de 15 mm de diámetro.

En esta figura se representa perfectamente los efectos de la velocidad crítica:

- El radio de velocidad es demasiado pequeño, no se esta produciendo una molienda eficiente.
- Este sería el radio de velocidad adecuado para la molienda o afinamiento de partículas, muy energético y eficiente.
- En este punto ya se ha alcanzado la velocidad crítica, las bolas han quedado “adheridas” a la pared por acción de la fuerza centrífuga, quedando impedido en proceso de molienda.

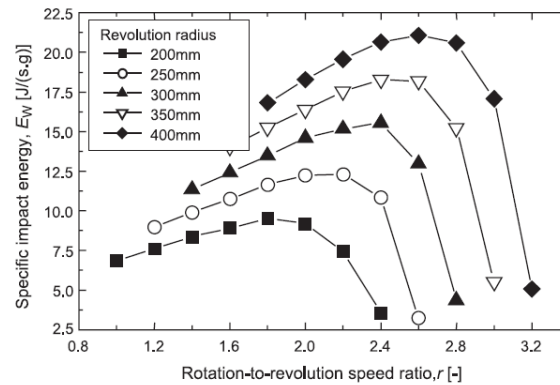


Figura 1.26 Relación entre el radio de velocidad y la energía de impacto⁷¹

En la Figura 1.26 se ve que la energía específica de impacto aumenta con el radio de velocidad hasta alcanzar el pico, el radio crítico de velocidad (r_c), donde el movimiento de las bolas queda impedido y dejan de sucederse los impactos entre las bolas.

La r_c ocurre cuando la $F_p = F_r$:

$$F_p = ml_c \omega^2$$

$$F_r = m(R - l_c) \Omega^2$$

$$r_c = \sqrt{\frac{R}{l_c} - 1}$$

Ecuación 1. 2. Obtención del radio crítico de velocidad de un molino planetario

La mayor eficiencia de impacto ocurre aproximadamente, cuando r es menor a r_c pero próximo y disminuye al hacerlo el tamaño de partícula.

Esto no quiere decir que lo mejor en todos los casos sea escoger una velocidad de molienda del 75% de la velocidad crítica, simplemente que el afino de las partículas es más eficiente entorno a ese rango. Pero cada material tiene unas características y necesidades diferentes, y el afino de la estructura puede provocar características poco deseadas en nuestro polvo. Hay materiales que se calientan con la velocidad, y pueden reaccionar químicamente con el agente de control o con otros materiales, además se puede producir atrapamiento de gases y formación de poros. Por ello, la elección de la velocidad de molienda debe ser un proceso controlado e individual para conseguir las propiedades deseadas para cada material.

Algunos estudios realizados sobre la influencia de la velocidad de molienda en cermet muestran los siguientes resultados:

En la investigación realizada sobre NbC-Cu, con un 30% de refuerzo, los polvos de la mezcla fueron molidos a velocidades de 100rpm, 200rpm, 300rpm y 400rpm en un molino planetario El resultado fue un aumento de la dureza y de la densidad pero una disminución de su conductividad eléctrica⁷⁷.

El aumento de la densidad con la velocidad, puede ser explicado por que la molienda mecánica ha causado un afinamiento de las partículas y una menor distancia entre ellas. La dureza también se ve incrementada con la velocidad de molienda, ya que promueve el afinamiento de los granos de NbC y la buena distribución de los mismos en la matriz de Cu .

Respecto al parámetro de la conductividad eléctrica, es verdad que no mejora con la velocidad. El refinamiento de la estructura mediante la energía producida por el choque de las bolas, provocan defectos y dislocaciones en la estructura, lo cuál es una restricción para el movimiento de los electrones.

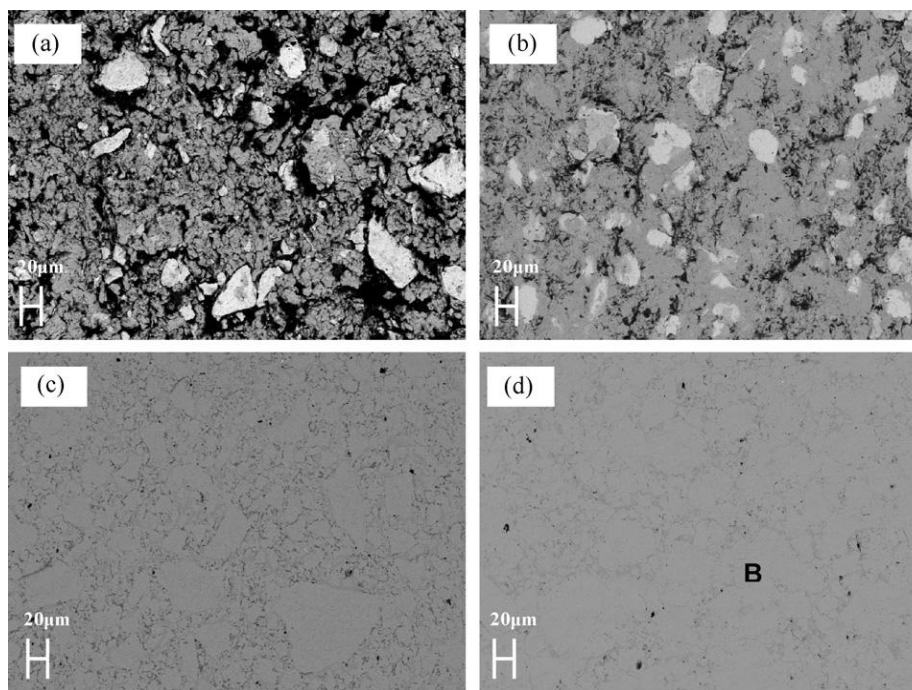


Figura 1.27 Microestructura de NbC-Cu sinterizada, obtenidas a diferentes velocidades de molienda⁷⁷
(a)100rpm (b) 200 rpm (c)300rpm (d)400rpm

Esta Figura 1.27 es muy indicativa ya que a primera vista se puede ver que hay una influencia clara y directa de la microestructura con la velocidad. Afino de los granos y homogeneización de la microestructura.

El rango de velocidad elegido para el tratamiento de los cermets es muy amplio, desde las 100rpm hasta las 600rpm dependiendo de cuales sean los resultados deseados y la problemática particular del material. Por ejemplo, en caso de los cermets TiCN+M2 la matriz metálica M2 es muy dura y no se busca endurecerla puesto que empeoraría la compactación, por eso este tipo de materiales se tratarán a bajas revoluciones. Sin embargo otros materiales que buscan alearse, y que no tienen problemas de compactación, lo más óptimo sería utilizar una molienda más energética.

- **Tiempo de molienda**

El tiempo de molienda es, junto a la velocidad, el parámetro más importante como hemos comentado anteriormente. El tiempo de molienda normalmente debe de ser el suficiente para lograr un equilibrio entre la fractura y la soldadura de las partículas. Como hemos visto en el epígrafe del material de molienda dúctil-frágil, a medida que se aumenta el tiempo de molienda se van produciendo una serie de transformaciones que darán lugar al material, si el tiempo de molienda no es suficiente, esta transformación quedará sin concluir.

Por otra parte, diversos estudios muestran el nivel de contaminación aumenta con el tiempo de molienda, debido principalmente a adición de elementos por el desgaste o a la participación de la atmósfera en la composición de los polvos, por ello lo correcto es sería que la duración requerida por el proceso no sea muy larga⁵⁵.

Otro parámetro a tener en cuenta para ver el rendimiento del tiempo de molienda es el tamaño de partícula inicial, ya que la MM es mucho más efectiva cuando las partículas tienen un tamaño más grueso, como se muestra en la Figura 1.28.

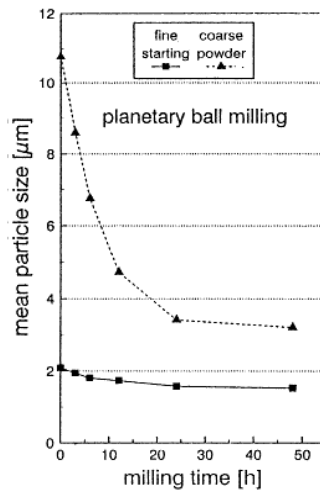


Figura 1.28 Influencia del tamaño de partícula con el tiempo de molienda⁵⁵

Estudios realizados sobre la influencia del tiempo de molienda en cermet proporcionan los siguientes resultados:

En el caso de TiCN-Fe 50% de refuerzo molido a 400 rpm en atmósfera de argón, se ha comprobado que tanto la dureza (Figura 1.30) como la densidad relativa aumentan con el tiempo de molienda, la microestructura se afina y se logra una composición homogénea⁷⁸, como se puede ver en la Figura 1.29.

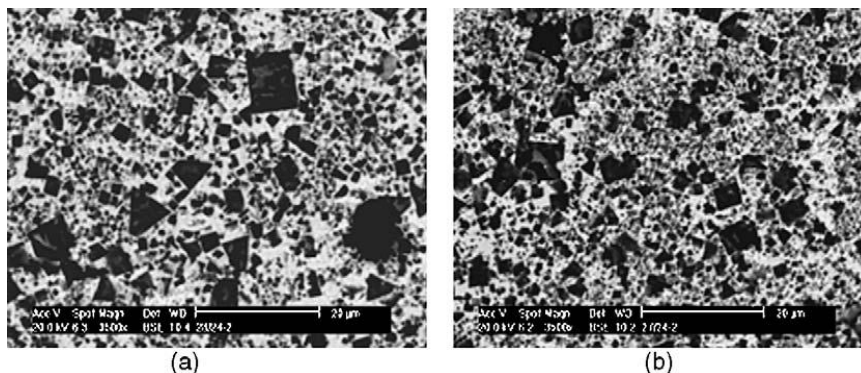


Figura 1.29 Microestructura del TiCN-Fe a) 6 horas de molienda
b) 12 horas de molienda⁷⁸

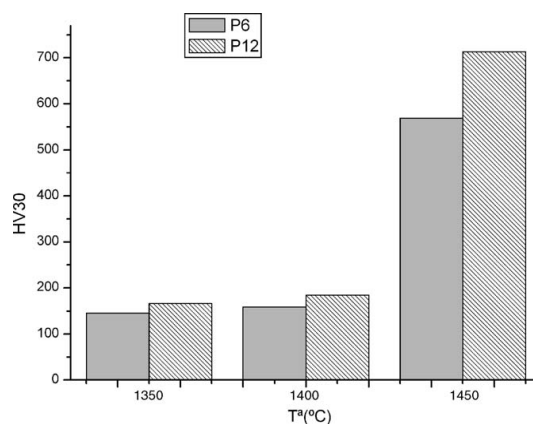


Figura 1.30 Dureza del TiCN-Fe con el tiempo y la temperatura de sinterización⁷⁸

Para el caso del TiC-Cu, el refuerzo supone solo un 5%, se obtiene que la resistencia última a tracción y la dureza aumentan con el tiempo de molienda (Figura 1.30). Esto se explicaría por el endurecimiento por deformación de los polvos de Cu y por la cantidad de precipitados de TiC formados al aumentar el tiempo de molienda.

En este último caso se produce una contaminación continuada del polvo a medida que incrementa el tiempo⁷⁹.

• Cuerpo de molienda

Con cuerpo de molienda nos referimos básicamente a las bolas, es siempre deseable que las bolas de molienda y la vasija sean del mismo material, para evitar la contaminación. El material es muy variado, pueden ser de acero inoxidable, acero de herramientas, WC-Co....

La densidad y el peso de las bolas debe ser siempre el suficiente para crear impacto en las condiciones elegidas. Cuantas más bolas se introducen en el recipiente, el tiempo de molienda se reduce para un mismo objetivo, además de obtener grano más fino que con menos cantidad de bolas. No obstante, las bolas no deberían superar el 40-50% del volumen del recipiente, para que no se entorpezca su movimiento⁸⁰.

Aunque la mayoría de investigadores suelen usar bolas del mismo tamaño, ha habido casos en los que las bolas usadas para la investigación han sido diferentes. Se ha informado de que una combinación de bolas de tamaño grande y pequeño durante la molienda, aumentan el rendimiento, minimiza la cantidad de soldadura en frío y la cantidad de recubrimiento en polvo sobre la superficie de las bolas. Aunque no se ha dado ninguna explicación específica para la mejora del rendimiento en estas condiciones, es posible que las bolas de tamaños diferentes puedan producir fuerzas de cizallamiento que ayudan a separar el polvo de la superficie de las bolas⁵⁵.

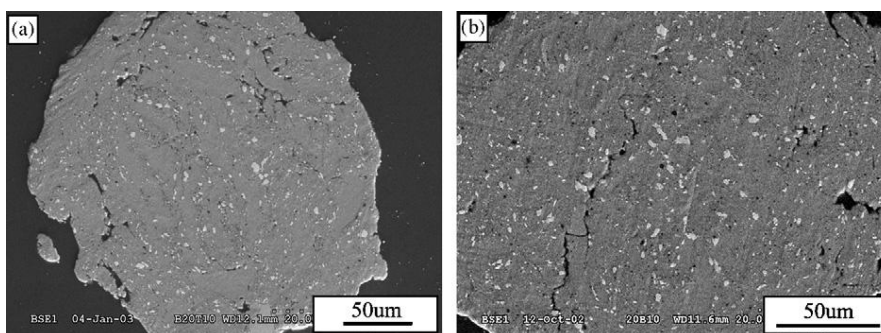


Figura 1.31 Polvos de TiB2-B-Fe molidos con diferentes tamaños de bolas⁸¹ (a) 6mm (b)20mm

La Figura 1.31 ilustra un estudio en el cual se molió polvo TiB2-B-FeMo, con un 65% de este último, en un molino de planetario con diferentes tamaños de bolas para medir la influencia de este

parámetro, las bolas son de 6mm o 20mm, en este caso no se mezclan entre ellas. El resultado es una distribución más uniforme para el uso de bolas de 20mm, que para el de 6mm⁸¹.

• Ratio polvo: bolas

Este ratio varía mucho de unas investigaciones a otras, podemos encontrar ratios desde 1:1 a 210:1⁵⁵, sin embargo el más común es 10:1 para molinos pequeños de poca capacidad. Este parámetro tiene un efecto directo sobre el tiempo requerido para alcanzar la microestructura deseada, puesto que, como podemos ver en la Figura 1.32, cuanto mayor sea el ratio bolas:polvo menor será el tiempo necesario para conseguir un mismo tamaño de partícula, además de que ciertos valores de tamaño de partícula solo pueden ser alcanzados por este método, puesto que la gráfica tiene carácter asintótico pasado un tiempo determinado. Esto ocurre ya que cuanto mayor sea el número de bolas, más alto será el número de colisiones y en consecuencia es mayor la energía transferida de las bolas al polvo.

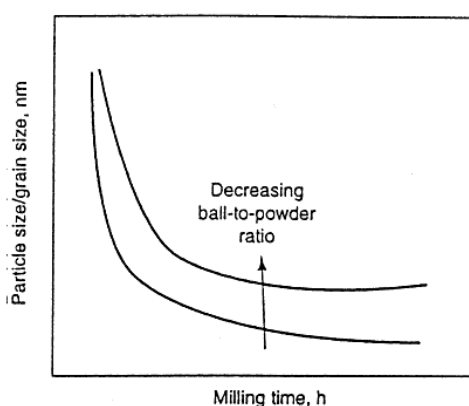


Figura 1.32 Refinamiento de las partículas con la influencia del tiempo y del ratio bolas:polvo⁸¹

• Llenado de la vasija

Para el llenado de la vasija es necesario que haya suficiente espacio para que las bolas, el polvo y el PCA den vueltas libremente en la vasija. Generalmente se debe dejar sobre un 50% de la vasija vacía para permitir el movimiento adecuado de todos los elementos en el interior de la vasija⁵⁵.

• Atmósfera de control

La atmósfera ejerce una gran influencia sobre el polvo, es utilizada para prevenir la oxidación y contaminación durante la aleación mecánica⁵⁵.

En la mayoría de los casos, las atmósferas empleadas son argón, helio y nitrógeno. Este último, sin embargo, debido a su reactividad con el metal, no suele ser usado para evitar contaminación, a no ser que se este interesado en producir nitruro. Aunque en algunos casos se ha observado que la oxidación disminuye con presencia de nitrógeno, este no es el caso de los cermet, pues si parece ser reactivo con el titanio⁶⁵.

Se ha informado de que un polvo compuesto de Ti con 48% de Al y un 2% de W en polvo molido en una atmósfera de oxígeno, recogió 1,5% de oxígeno en peso después de 20 h de molienda. El mismo polvo se molió durante el mismo período de tiempo, pero en una atmósfera de nitrógeno, el oxígeno que recogió en peso fue de 4,7%, muy superior a la otra atmósfera⁵⁵.

La alta pureza del argón, hace que sea el más común para evitar contaminación y oxidación. Otras atmósferas en, como las compuestas por hidrogeno, son utilizadas para producir hidruros⁵⁵.

La presencia de aire, muchas veces es inevitable, ya que algunos equipos de molienda no permiten trabajar con atmósfera. La presencia de aire dentro de la vasija produce óxidos y nitruros, especialmente si el polvo es reactivo.

Cermets como el TiCN- Fe con el 50% de refuerzo⁷⁷, han sido estudiados bajo la acción de diferentes atmósferas, dando como resultado las gráficas abajo adjuntas (Figura 1.32 y Figura 1.33), en las que se muestran efectivamente que la contaminación en atmósferas como el aire es mayor que en otras como el Ar o el $N_2H_2CH_4$, además se puede observar que en el caso de la atmósfera de argón la contaminación del polvo por carbono y por nitrógeno disminuye con el tiempo, lo cual es beneficioso para lograr las propiedades deseadas, puesto que el tiempo de molienda puede ser mucho más alto, sin exponer al polvo a una contaminación excesiva.

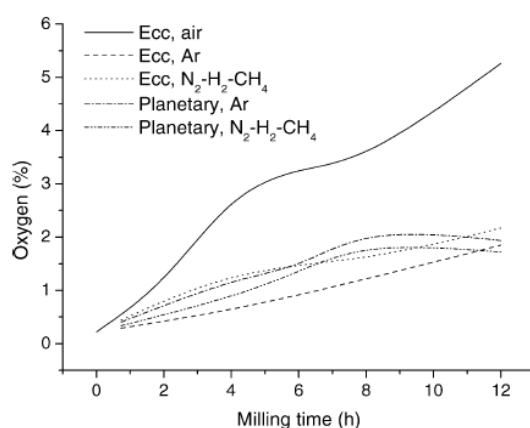


Figura 1.33 Evolución del contenido de oxígeno con el tiempo de molienda bajo diferentes atmósferas en cermet base carbonitruro TiCN-Fe

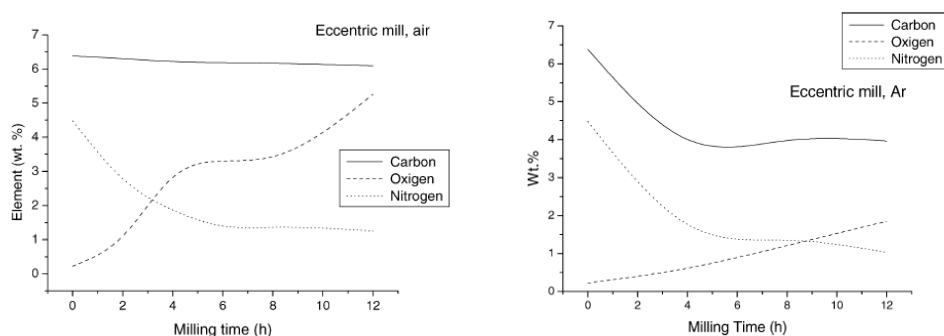


Figura 1.34 Evolución de la composición de los polvos en atmósfera de aire y argón en cermet base carbonitruro TiCN-Fe⁷⁸.

Otro factor importante del que nos habla este estudio es el ratio C/N, la atmósfera influye activamente en la variación de este parámetro. Esto será beneficioso o no dependiendo de si nuestro ratio C/N inicial es el óptimo o si esperamos que la atmósfera ejerza una influencia de compensación sobre este ratio.

No obstante, cada material requiere unas condiciones de procesamiento específicas, ya que en numerosas ocasiones, niveles de contaminación que son críticos a la hora de obtener un material no lo son en otros⁶⁵.

• Agente de control de proceso

El objetivo del PCA es conseguir el balance entre los procesos de soldadura y fractura, para conseguir un desarrollo adecuado del proceso. Esta soldadura en frío podría formarse no solo entre las partículas de los diferentes polvos sino también con las paredes del molino y con las bolas imposibilitando el proceso. El efecto de estos PCA es reducir estos procesos de soldadura, actuando entre las partículas del polvo compuesto tal y como se muestra en el esquema de la Figura 1.35.

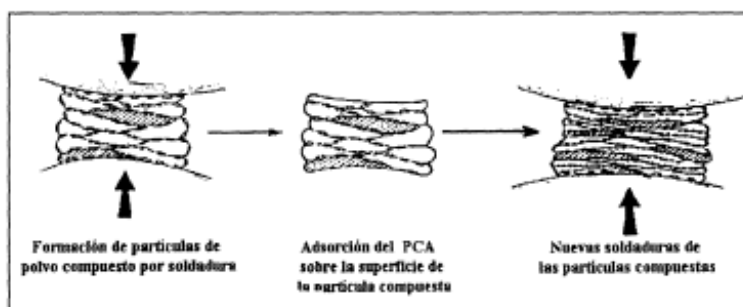


Figura 1.35 Esquema de adsorción del PCA durante el proceso de MM⁸²

Los PCA son generalmente compuestos orgánicos y se encuentran empleados en forma de polvo o líquida, siendo absorbidos por las superficies de las partículas, evitando la tensión superficial y la formación de aglomerados⁶⁵.

Tabla 1. 7 Cantidad recomendada de los PCAs más comunes⁵⁵

PCA	Chemical formula	Quantity
Benzene	C_6H_6	—
C wax	$H_{35}C_{17}CONHC_2H_4NHCOC_{17}H_{35}$	1.5 wt%
Didodecyl dimethyl ammonium acetate (DDAA)	$C_{26}H_{59}NO_2$	—
Dihexadecyl dimethyl ammonium acetate (DHDA)	$C_{36}H_{75}NO_2$	—
Dodecane	$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$	—
Ethanol	C_2H_5OH	4 wt%
Ethyl acetate	$CH_3CO_2C_2H_5$	—
Ethylenebisdistearamide Nopcowax-22 DSP	$C_{2}H_5-2(C_{18}H_{35}ON)$	2 wt%
Graphite	C	0.5 wt%
Heptane	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	0.5 wt%
Hexane	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	—
Lithium-1,2-bis-dodecyloxy carbonyl sulfasuccinate	—	5 wt%
Methanol	CH_3OH	—
		1 wt%
		3 wt%
		4 wt%
Octane	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	1 wt%
Paraffin	—	—
Polyethylene glycol	$H(OCH_2CH_2)_nOH$	—
Silicon grease	—	—
Sodium chloride	NaCl	2 wt%
Sodium-1,2-bis(dodecyl carbonyl)ethane-1-sulfonate	—	—
Stearic acid	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	1 wt%
Tetrahydrofuran	—	—
Toluene	$C_6H_5CH_3$	5 ml

La mayoría de estos componentes se descomponen durante la molienda, interactuando e incorporándose al polvo. Dado que la mayoría están compuestos por H O y C, cuya contaminación en estos elementos resulta inevitable⁸³. La cantidad usada varía entre el 1-5% del peso total del polvo⁵⁵.

No obstante, no en todos los casos esta contaminación actúa en detrimento de las propiedades de los materiales. Existen materiales, como el aluminio, sus aleaciones y materiales compuestos, donde la incorporación del PCA da como resultado la dispersión de finas partículas de Al_4C_3 , provocan un endurecimiento por dispersión y, consecuentemente, un aumento en la dureza del polvo que repercute en las propiedades del material consolidado⁶⁵. La elección del PCA es específico del tipo de polvo y medio de molienda con el que interactúa.

La cantidad de PCA también es un factor de influencia importante, por las siguientes razones⁵⁵:



- Controla los procesos de soldadura, por lo que necesitamos encontrar la cantidad óptima de PCA para la obtención de propiedades deseadas. Valores excesivos o insuficientes provocarían un desequilibrio en los procesos de soldadura perjudicando las propiedades mecánicas del material cuando el cantidad de PCA es más de un valor crítico.
- La contaminación del polvo debido a una alta cantidad de PCA, como hemos comentado anteriormente.
- La estabilidad térmica y química del PCA para que no interfiera en las propiedades del polvo inicial.

Diferentes estudios comentan que la eficacia del PCA disminuye con el tiempo, para evitar una disminución del rendimiento, se debe añadir una segunda cantidad de éste si se trata de una molienda de larga duración⁸⁴.

Dependiendo de si la mezcla contiene o no PCA en estado liquido, podemos distinguir dos tipos de molienda, húmeda o en seco.

○ Molienda en seco

La tecnología por vía seca se utiliza cuando se dispone de materias primas extremadamente puras o cuando se desea producir materiales de una calidad no muy elevada⁸⁵. El principal problema de la molienda en seco es la adhesión del polvo a las paredes de la vasija y una excesiva deformación plástica del polvo⁸⁶.

○ Molienda húmeda

La tecnología por vía húmeda viene caracterizada por una reducción muy rápida de los materiales componentes más frágiles de la mezcla y por una mejor homogenización. Con la molienda en húmedo la materia prima se dispersa de modo que permiten una posterior reducción de las partículas de manera natural⁸⁵.

Las partículas en el rango submicrónico y nanomicrónico exclusivamente pueden ser producidas por los procesos de molienda en húmedo. Por lo tanto, la decisión es fácil, usar molienda húmeda para las partículas la obtención de partículas muy finas, por debajo de 1 micra.

Hay un tipo especial de estos PCA al que hay que hacer referencia, ciertos PCA forman parte del polvo para ayudar en su compactación y mejorar sus propiedades mecánicas^{87 88}, estos PCA son eliminados durante la sinterización, este tipo de compuestos reciben el nombre de **Ligante orgánico**.

● **Ligante orgánico**

Este tipo de ligante se normalmente se mezclan normalmente con el propio polvo, y forma parte de la mezcla con él. Los tipos más comunes los podemos encontrar en la siguiente tabla.

Tabla 1. 8 Tipos más comunes de ligantes orgánicos⁸⁶

Name	Formula	Melting Temp °C	Boiling or dissociation point °C
Zinc stearate	$Zn(C_{18}H_{35}O_2)_2$	140	335
Calcium stearate	$Ca(C_{18}H_{35}O_2)_2$	180	350
Aluminium stearate	$Al(C_{18}H_{35}O_2)_3$	120	360
Magnesium stearate	$Mg(C_{18}H_{35}O_2)_2$	132	360
Lead stearate	$Pb(C_{18}H_{35}O_2)_2$	116	360
Lithium stearate	$LiC_{18}H_{35}O_2$	221	320
Stearic acid	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	69.4	360
Oleic acid	$C_{18}H_{33}O_2$		
	$(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$	13	286
Benzoic acid	C_6H_5COOH	122	249
Caproic acid	$CH_3(CH_2)_4COONH_2$	-4	205
Ethylene distearylamine	$C_{22}H_{44}(NHCOC_{17}H_{35})_2$	140	>350
Paraffin wax	$C_{22}H_{46}$ to $C_{27}H_{56}$	40 ... 60	320 ... 390
Molybdenum disulphide	MoS_2	1185	
Tungsten disulphide	WS_2	1250	
Molybdenic acid anhydride	MoO_3	795	
Graphite	C (crystalline)	3500	
Manganese sulphide	MnS	1655	

El ciclo de sinterizado debe de incorporar un mantenimiento intermedio a ~ 300 - 600°C para su eliminación por evaporación o descomposición térmica. Siempre quedan restos o cenizas que pueden degradar las propiedades finales del material y que interfieren con la sinterización.

Las concentraciones típicas suelen estar entre el 0.5 y el 2 % en peso.^{89 87}

Al igual que en el caso del PCA, la molienda puede ser por vía seca o por vía húmeda dependiendo de la aplicación: estearato o acrowax (seco) y Parafina o PEG (en húmedo)⁹⁰. En vía húmeda suelen ir disueltos en compuestos orgánicos, como alcoholes o cetonas.⁹¹

Estudios sobre la adición de parafina⁸⁷ en las últimas 4 horas de molienda en cermets de TiCN-Ni, molidos en molino planetario durante 36h a 200 rpm, muestran que la parafina no influye demasiado sobre la densidad en verde de la pieza pero si en sus propiedades mecánicas, ya que la adición de 2% de parafina mejora de manera sustancial, las propiedades mecánicas del material (Figura 1.36).

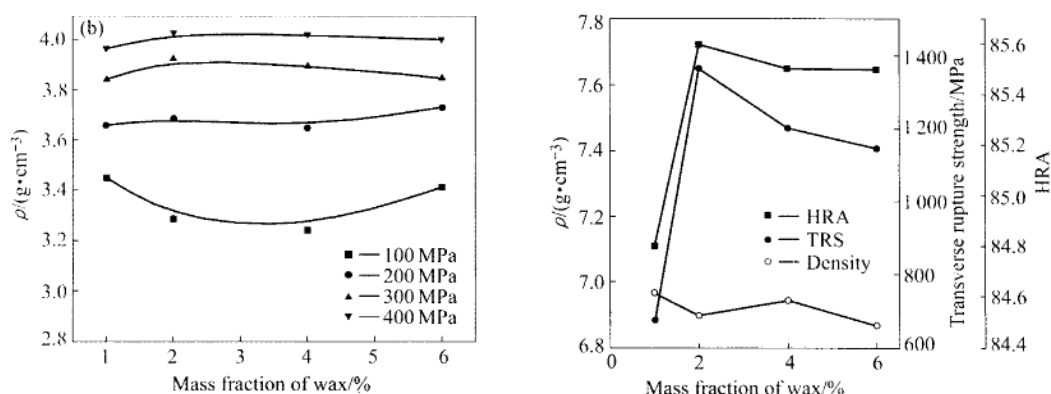


Figura 1.36. Variación de las propiedades de las piezas de TiCN-Ni con el contenido de parafina⁸⁷:
Izquierda: Pieza en verde Derecha: Sinterizada

Se observó también, en este mismo estudio, que la superficie de las piezas en verde con parafina eran suaves y no tenía grietas visuales. Aunque lo que realmente influye en la formación de grietas es la cantidad de contenido de la matriz y la presión de compactación.

Otras investigaciones realizadas sobre estos lubricante en la compactación del TiCN-Ni-Mo₂C en frío, muestran que el PEG o Carbowax actúa como un lubricante aglutinante que influye en el la disposición de las partículas durante compactación, por lo tanto mejora la homogeneidad de la pieza en verde, consiguiendo con esto también una mejora de la homogeneidad de la pieza sinterizada⁸⁸. Por otra parte, se ha visto que además de la cantidad adición de PEG durante la molienda, influye en el tamaño de partícula tanto de cerámicos como de metales más dúctiles como el Mg o el Al por separado. El aumento de Polyethylene glycol dentro de unos limites conlleva a la disminución del tamaño de partícula^{88 92}.

La Figura 1. 37, nos muestra la diferencia entre la molienda en seco de unos polvos de TiB₂-B-FeMo sin ácido esteárico y con él, durante 10 horas en un molino planetario por vía seca. En la molienda con un 1%wt se produjo una mayor reducción del tamaño de partícula, además la deformación y escamación de las partículas fue mayor.

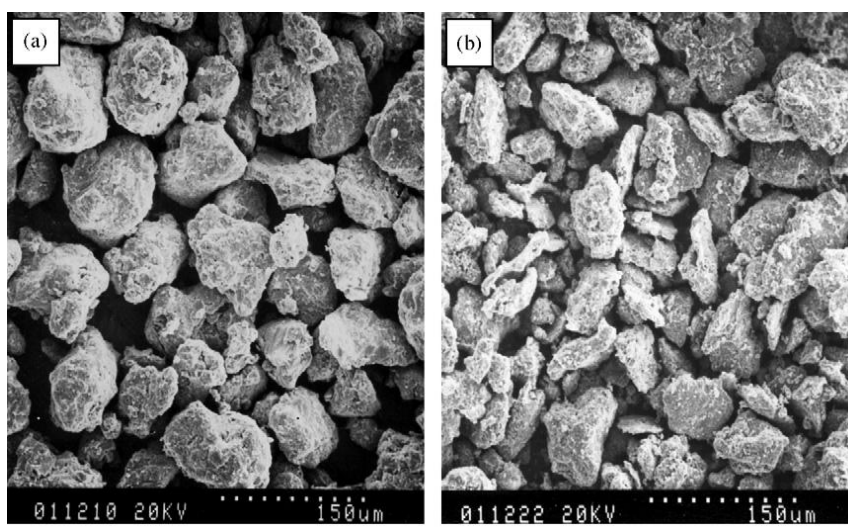


Figura 1.37 Polvos de TiB₂-B-FeMo molidos⁹³ (a) Sin PCA
(b) Con PCA, ácido esteárico 1% wt

Otros estudios de la influencia de Acido esteárico y ethylene bis-stearamide sobre aleaciones de Ti-Sn-Nb durante 5 horas a 200rpm, muestran un cambio drástico en la morfología y la distribución de tamaño de partícula de los polvos. La porosidad y la densidad relativa de las muestras de aleación de titanio sinterizadas de con la adición de diversas cantidades de ligante orgánico también reveló tendencia diferente (Figura 1.38 y Figura 1.39). La dureza Vickers de las muestras de aleaciones de titanio sinterizadas exhibió un aumento considerable con el aumento de contenido de ligante orgánico⁹⁴.

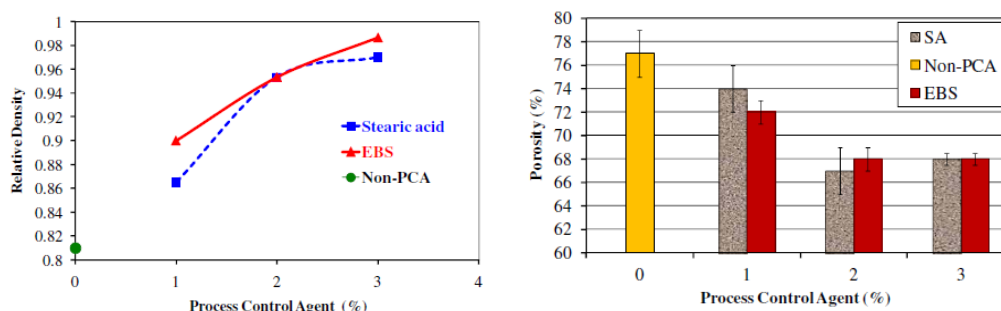


Figura 1.38 Efecto del Acido Esteárico y de EBS en la densidad relativa y la porosidad de las muestras de Ti-Sn-Nb⁹⁴



- **Temperatura de molienda**

La temperatura de molienda es un parámetro que generalmente es producido por la transformación de energía cinética de los elementos móviles en calor y por la liberación de energía en la ruptura de partículas. Aunque este parámetro se puede hacer variar de manera controlada para lograr los efectos deseados en la producción del polvo⁵⁵.

- Variación no controlada

La temperatura tiene una marcada influencia en la oxidación y reacciones no controladas, que pueden crear fases no deseadas o contaminación de la mezcla.

Por otra parte, la mayoría de los metales finamente divididos son pirofóricos (arden en contacto con el aire), pudiendo provocar explosiones. El carácter pirofórico depende fundamentalmente del tamaño ($D \downarrow$) y de la composición. Ej: Polvos muy pirofóricos: Al, Zr, Ta, Th, Ti, Mg, etc. Otros polvos más comunes tienen un riesgo sólo moderado: Fe, Zn, Sn y Cu⁹⁰.

Por estas razones cobra esencial importancia tener un control sobre este parámetro.

- Variación controlada

Otros investigadores hacen variar este parámetro de manera controlada para lograr el efecto buscado. Este es caso de la Molienda Reactiva, la Molienda Criogénica y otras de las que hemos hablado con anterioridad en el apartado de mecanosíntesis.

Todos los parámetros vistos en este epígrafe son parámetros de control importantes en la molienda mecánica, pero todos ellos no influyen con la misma fuerza dentro de la molienda, por ello a la hora de realizar este estudio, se han elegido aquellos que producen unos cambios más significativos en el polvo y por tanto en las propiedades finales del material. Los parámetros objeto de estudio de este proyecto han sido, la velocidad del molino, el tiempo de molienda y el efecto ligante orgánico. En el apartado de análisis y resultados se analizarán los efectos de la variación de estos parámetros en las propiedades finales del material.

En este capítulo hemos introducido los cermets y la molienda mecánica y hemos desarrollado tanto las ventajas y dificultades que muestran cada uno de ellos. Pero lo que se puede resumir es que tanto este material como esta técnica de molienda tienen un gran potencial, ya que la molienda mecánica abren un mundo de posibilidades para el tratamiento y la posible mejora de los cermets, es en esta línea es en la que se va a trabajar en este estudio.

Capítulo 2

MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

Los cermets de carbonitruro de titanio son materiales con unas excelentes propiedades mecánicas, idóneos por tanto para la realización de herramientas de corte debido sus competitivas propiedades, tales como, la resistencia a la oxidación y al desgaste, su alta dureza a altas temperaturas y su estabilidad química.

Convencionalmente la matriz metálica utilizada en estos materiales tipo cermet es Ni y/o Co, sin embargo, estos metales son caros y tóxicos. Por esta razón en los últimos años se está investigando la posibilidad de sustituir estos metales por Fe debido a que es un material abundante, inocuo y reciclable⁹⁵.

Además los cermets compuesto por matrices de acero tienen la particularidad de poder ser sometidas a tratamientos térmicos, lo que permite mejorar la dureza mediante estos tratamientos sin necesidad de incrementar el porcentaje de fase dura, lo que supone un menor coste de material⁵³.

El problema inicial que presentan las matrices de hierro, es que tienen cierta dificultad para introducir altos porcentajes de refuerzo, superiores al 15 % en volumen mediante técnicas pulvimetalúrgicas, incluso con porcentajes menores existe el riesgo de formación de aglomerados de los carburos añadidos por una mala dispersión en la matriz⁹⁶. Esto es debido a que durante la sinterización en fase líquida, la matriz de Fe presenta una baja mojabilidad en la superficie de las partículas de TiCN lo que produce uniones deficientes entres matriz y refuerzo. Por otra parte, el hierro es reactivo y forma fácilmente una capa de óxido hidratado en su superficie. Por ello, normalmente no se usa hierro como tal, sino aleado con otros elementos, como C, W, Mo y Cr. Estos aleantes mejoran propiedades del hierro tales como la mojabilidad, la dureza y la resistencia al desgaste y a la oxidación. Por esto la matriz utilizada en este estudio es de acero rápido M2, que contiene estos elementos de aleación en su composición.

En el departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales de la UC3M se lleva unos años investigando el procesado y caracterización de este tipo de cermets obteniendo buenos resultados de dureza, estabilidad química, resistencia al desgaste, resistencia a la oxidación...etc. Sin embargo, durante estos estudios previos se ha observado, la baja compresibilidad de la mezcla de polvos de matriz y refuerzo en la etapa de compactación.

Este proyecto surge de la necesidad de buscar estrategias para la mejora de la etapa de compactación en el procesado de este material. La alternativa que se ha encontrado es la modificación de la etapa de mezcla convencional mediante técnicas de molienda mecánica. La utilización de molienda mecánica, además, resuelve otro problema típico de este tipo de cermets, una buena dispersión y homogeneización del refuerzo en la microestructura.

Con todo lo establecido anteriormente, podemos definir nuestros objetivos como:

- Mejorar compresibilidad
- Afinar y homogeneizar la microestructura

Para lograr este fin, durante la consecución de este proyecto se analizará la influencia de diferentes parámetros de la molienda mecánica sobre la microestructura, propiedades y composición de los cermets de carbonitruro de titanio y matriz de acero rápido, M2.



Capítulo 3

MATERIALES Y METODOLOGÍA

3. MATERIALES Y METODOLOGÍA

3.1. MATERIALES

Para la realización de la parte experimental del estudio, se han utilizado técnicas pulvimetalúrgicas, partiendo de polvos comerciales. Los polvos utilizados para llevar a cabo este estudio han sido, acero rápido M2 para realizar la función de matriz metálica y $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ como refuerzo cerámico.

- **Acero rápido M2**

EL acero rápido M2, es un acero básicamente ferrítico, aunque también se pueden encontrar en los polvos del material fases de austenita retenida producido por el enfriamiento del acero durante su proceso de síntesis. La composición del acero rápido M2 se recoge en la siguiente tabla:

Tabla 3. 1 Composición del polvo de acero rápido M2

	%C	%Cr	%W	%Mo	%Co
Acero rápido M2	0,85	4,1	6,2	4,8	1,8

Las características comerciales del polvo de M2 facilitadas por el fabricante se muestran en la Tabla 3. 2 junto con las características experimentales obtenidas en el laboratorio:

Tabla 3. 2 Características del polvo de M2 facilitadas por el fabricante

Datos	Tamaño de partícula (μm)	Densidad (g/cm^3)	Proveedor
Fabricante	D90<16	8,58	Osprey
Experimentales	D90=15,8 D50=8,1	8,09	-

En la siguiente foto se puede apreciar la morfología del polvo de acero rápido, su forma esférica es debida a la manera de obtención del polvo. Este polvo se obtiene por atomización del metal líquido mediante gas, este método provoca tiempos de enfriamiento más largos que dan lugar a partículas esféricas de elevada dureza como las que se pueden ver en ver Figura 3. 1.

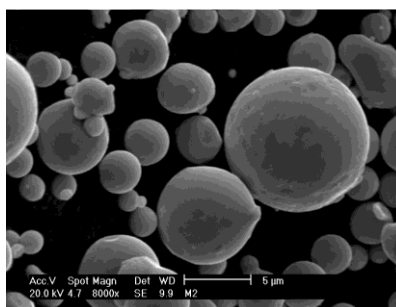


Figura 3. 1 Morfología del acero⁹⁷

- **Carbonitruro de Titanio**

La composición del TiCN se recoge en la siguiente tabla:

Tabla 3. 3 Composición del polvo de TiCN

	%C _{total}	%C _{libre}	%N	%O
TiCN	9,5-10,5	Máx. 0,005	10,5-11,5	Máx. 0,005

Las características comerciales del polvo de TiCN facilitadas por el fabricante junto con las medidas en el laboratorio se muestran en la Tabla 3. 4:

Tabla 3. 4 Características del polvo de TiCN facilitadas por el fabricante

Datos	Tamaño de partícula (μm)	Densidad (gr/cm ³)	Proveedor
Fabricante	D50=3,71	5,03	H.C.Starck
Experimentales	D50=4,60	5,12	

A diferencia de acero rápido, las partículas de TiCN son más mucho más irregulares y con aristas pronunciadas, como se puede apreciar en la Figura 3. 2.

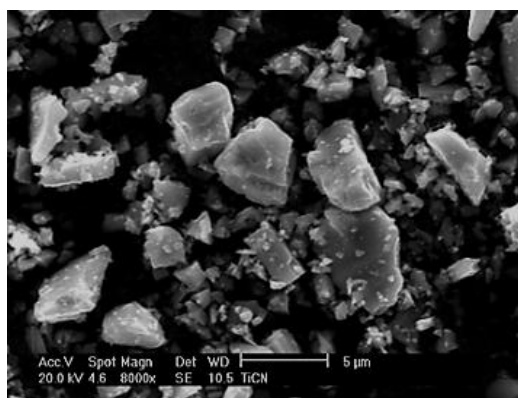


Figura 3. 2 Morfología partículas TiCN

Además de estos dos componentes principales, se ha utilizado grafito con el fin de conocer la influencia del %C sobre la microestructura y propiedades del material.

Las características comerciales del polvo de grafito facilitadas por el fabricante se muestran en la Tabla 3. 5:

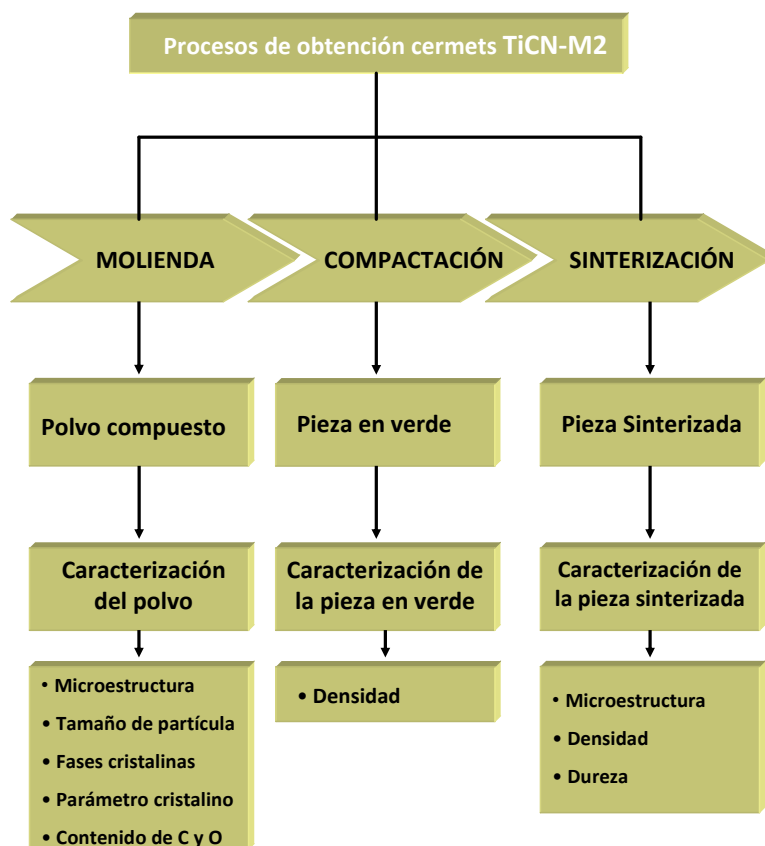
Tabla 3. 5 Características del grafito facilitadas por el fabricante

	Tamaño de partícula (μm)	Densidad (gr/cm ³)	Fabricante
Grafito	95,5% < 40μm 50% < 18μm	2,24	ISTAM

3.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La parte experimental del estudio queda dividida en tres procesos principales: Molienda, Compactación y Sinterización. Cada uno de estos procesos dará lugar a una posterior fase de caracterización del material.

El siguiente esquema muestra de manera detallada tanto los procesos como la caracterización de los materiales.



Esquema 3. 1 Procesos de obtención de TiCN-M2 cermets

a) Molienda

Para la obtención del polvo compuesto mediante molienda, se ha sometido a los polvos iniciales a dos procesos, uno mezcla y otro de secado, para las moliendas realizadas en húmedo (con etanol).

• Mezcla

Se han realizado el estudio de 6 muestras de diferente composición durante el desarrollo de este proyecto.

Los materiales objeto de estudio tienen una composición del 50% en volumen de TiCN y 50% en volumen de M2-X%C, siendo X el porcentaje en peso de grafito respecto al de M2 contenido en la muestra, y que toma valores de 0%, 0.5% y 1%. Además, con el objetivo de estudiar el efecto del PEG sobre el material la mitad de las muestras se les ha añadido un 2% en peso (respecto al polvo total) de este polímero. El PEG se disolverá previamente por ultrasonidos en un disolvente, como es

en este caso el etanol, que se encuentra en la mezcla en un porcentaje del 3% del peso total del polvo.

La composición de cada una de las mezclas queda detallada en la

Tabla 3. 6.

Tabla 3. 6 Composición de las mezclas estudiadas

	TiCN	M2-X%C	X	PEG
M2-0	50% vol	50% vol	0% wt	0
M2-0,5	50% vol	50% vol	0,5%wt	0
M2-1	50% vol	50% vol	1%wt	0
M2-0P	50% vol	50% vol	0% wt	2%wt
M2-0,5P	50% vol	50% vol	0,5%wt	2%wt
M2-1P	50% vol	50% vol	1%wt	2%wt

Para la molienda del polvo, se han utilizado dos técnicas con la finalidad de poder realizar una comparativa entre ambas. Estas técnicas de molienda del polvo han sido molienda convencional y molienda mecánica.

Las mezclas que no contienen PEG (M2-0, M2-0.5 y M2-1) han sido procesadas por molienda convencional, y aquellas mezclas que contienen PEG (M2-0P, M2-0.5P y M2-1P) lo han sido por molienda mecánica. Con el objetivo de conocer el efecto del PEG en la molienda, una de las muestras sin PEG (M2-0) también se ha procesado mediante molienda mecánica.

○ Molienda convencional



Figura 3. 3 Mezcladora agitadora Túbula⁹⁸

Las mezclas sin polietilenglicol han sido procesadas mediante molienda convencional, utilizando la mezcladora agitadora Túbula durante 4 horas. La Túbula es un sistema de mezclado poco energético que no logra cambiar la morfología del polvo, pero es un sistema fácil de manejar y limpio de usar. Tiene como inconveniente que no permite realizar las moliendas con atmósfera y la imposibilidad de poder controlar el parámetro de la velocidad.

- Molienda mecánica (MM)



Figura 3. 4 Molino planetario de un cuerpo⁹⁹

La molienda mecánica, en este caso, se ha realizado en un molino planetario de un cuerpo Pulverisette 6 (Figura 3.4), variando los parámetros más importantes asociados a la MM para así poder analizar la influencia de cada uno de ellos en la molienda.

La vasija escogida para la molienda mecánica, es una vasija de acero inoxidable, fondo plano y dos salidas o entradas de aire, que son muy útiles tanto a la hora de pugar como para introducir atmósfera en interior de la vasija. Como medio moedor tenemos bolas de 6 mm de diámetro de acero inoxidable.

El llenado de la vasija (compuesto por bolas, polvo y PCA) no superará el 50% del volumen interior de la misma.

Se han realizado 4 series de estudios, en las que se han analizado un total de 10 muestras diferentes, modificando parámetros de la molienda como, el tiempo, la velocidad, el ligante y la cantidad de carbono.

- **Serie 1:** Estudio de la velocidad de molienda

Para el análisis del efecto de la velocidad de molienda se han realizado 4 muestras, obtenidas mediante MM del polvo M2-OP molido durante 6h en atmósfera de argón con una relación bolas:polvo 10:1 a diferentes revoluciones del molino, en concreto, 100rpm, 200 rpm, 300 rpm y 400 rpm.

Tras analizar los resultados de esta serie, y ver que la molienda de 200rpm era la que mejores propiedades reflejaba, se decidió tomar esta velocidad para realizar la segunda serie de molienda.

- **Serie 2:** Estudio del tiempo de molienda

En la realización de esta segunda serie, se ha fijado como velocidad del molino 200 rpm, y se han analizado la influencia de los tiempos de 6 horas, 12 horas, 24 horas y 48 horas. Estas moliendas han sido efectuadas a partir de la mezcla de polvo M2-OP, molido con atmósfera de argón con una relación bolas:polvo 10:1.

En ese estudio se reflejó que la molienda realizada durante 6 horas era la que mejores propiedades presentaba, por lo que la siguiente serie se realizaría tomando como parámetros fijos de molienda, el tiempo de 6 horas y la velocidad de 200rpm.



- Serie 3: Estudio del contenido de carbono

Para el estudio del contenido de carbono sobre las propiedades del polvo y de las piezas, se han realizado distintas moliendas con diferentes muestras de polvo (M2-0P, M2-0.5P y M2-1P), cada una de ellas contiene una cantidad diferente de grafito adicional añadido. Estas muestras han sido sometidas a MM durante 6 horas a 200 rpm en atmósfera de argón y con una relación bolas:polvo 10:1.

- Serie 4: Estudio de la influencia del polietilenglicol

A diferencia del resto de las series esta última no se basa en los resultados de series anteriores para elegir los parámetros de molienda, sino que han sido elegidos de manera que el polvo final pueda reflejar de forma clara la diferencia entre el uso de PEG en la mezcla o no. Para ello se han elegido los parámetros más severos permitidos para realizar la molienda.

Las muestras de M2-0 y M2-0P fueron molidas durante 6 horas a 400 rpm en atmósfera de argón con una relación bolas:polvo 10:1.

En la tabla posterior (Tabla 3. 7), aparece de manera abreviada los parámetros de molienda asociados a cada una de las series.

Tabla 3. 7 Condiciones de molienda de cada una de las mezclas

	Muestra	Velocidad (rpm)	Tiempo (h)	%C	PCA	Atmosfera	Bolas:polvo
Serie 1	M2-0P	100	6	0	etanol+ PEG	Argón	10:01
	M2-0P	200	6	0	etanol+ PEG	Argón	10:01
	M2-0P	300	6	0	etanol+ PEG	Argón	10:01
	M2-0P	400	6	0	etanol+ PEG	Argón	10:01
Serie 2	M2-0P	200	6	0	etanol+ PEG	Argón	10:01
	M2-0P	200	12	0	etanol+ PEG	Argón	10:01
	M2-0P	200	24	0	etanol+ PEG	Argón	10:01
	M2-0P	200	48	0	etanol+ PEG	Argón	10:01
Serie 3	M2-0P	200	6	0	etanol+ PEG	Argón	10:01
	M2-0,5P	200	6	0,5	etanol+ PEG	Argón	10:01
	M2-1P	200	6	1	etanol+ PEG	Argón	10:01
Serie 4	M2-0	400	6	0	etanol	Argón	10:01
	M2-0P	400	6	0	etanol+ PEG	Argón	10:01

• Secado

Tras la etapa de molienda, el polvo ya mezclado tiene humedad procedente del PCA añadido, por ello hay que proceder a su secado. Es importante que en el proceso de secado no sufra transformaciones debidas al exceso de calentamiento o a otras condiciones de secado poco apropiadas que afecten a la composición química de la muestra.

El secado del polvo obtenido durante el estudio se ha secado en el Rotavapor.

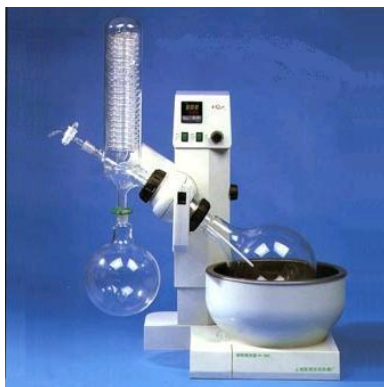


Figura 3. 5 Sistema de secado Rotavapor¹⁰⁰

El fundamento básico del Rotavapor consiste, en un matraz rotatorio parcialmente sumergido en agua caliente a una temperatura de unos 60 °C, para evaporar el etanol, y conectado a un sistema de vacío que acelera el proceso. Una vez acabado el proceso de secado, obtenemos en el matraz rotatorio el polvo totalmente seco.

• Caracterización del polvo

La caracterización de los polvos nos da una primera idea de lo que ha pasado durante la molienda, cambios de morfología del polvo, de composición, etc.... Estos cambios producidos durante la molienda serán los principales responsables del cambio de las características del material.

La caracterización del polvo se ha llevado a cabo mediante cuatro técnicas:

○ Distribución del tamaño de partícula mediante analizador de partículas de difracción láser

El analizador de partículas utilizado para este estudio ha sido el Mastersizer 2000. El fundamento teórico de este analizador está basado en la difracción láser utilizando el principio de dispersión de las ondas electromagnéticas. Las partículas expuestas al láser desvían la luz con un ángulo fijo que depende del diámetro de la partícula. Un software interpreta estas desviaciones y es capaz de calcular el tamaño de partícula del polvo, dando el resultado en forma de campana de Gauss.

El Mastersizer 2000 nos ha permitido ver el efecto de la molienda sobre el tamaño de partícula, pudiendo analizar en qué fase de la molienda nos encontramos, si estamos en la fase de afino de partícula, soldadura o si ya hemos llegado al estado final, que sería lo deseable.

○ Microestructura de las partículas mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM)

El equipo utilizado para el análisis de la morfología del polvo ha sido el microscopio electrónico de barrido Philips XL-30. Este microscopio está equipado de un filamento de Wolframio y de un analizador EDAX DX-4 de espectroscopia de energía de rayos X dispersados (EDS).

El microscopio electrónico de barrido (scanning electron microscope, SEM) se basa en la obtención de una imagen de la muestra a partir del barrido de la misma con un haz de electrones, como resultado de las interacciones entre los electrones incidentes y la muestra.

Las interacciones entre los electrones incidentes y la muestra originan la emisión de electrones secundarios, de electrones retrodispersados (Figura 3.6) y de rayos X característicos de los elementos presentes en la muestra. Por ello, la visualización en este equipo se puede realizar principalmente de dos maneras dependiendo de lo que se quiera evaluar. Para analizar la morfología es más apropiado utilizar electrones secundarios (SE), mientras que si lo que se quiere analizar es la

microestructura, la utilización de electrones retrodispersados (BSE) permite apreciarla mejor las diferentes zonas que presentan en función del número atómico promedio de las fases.

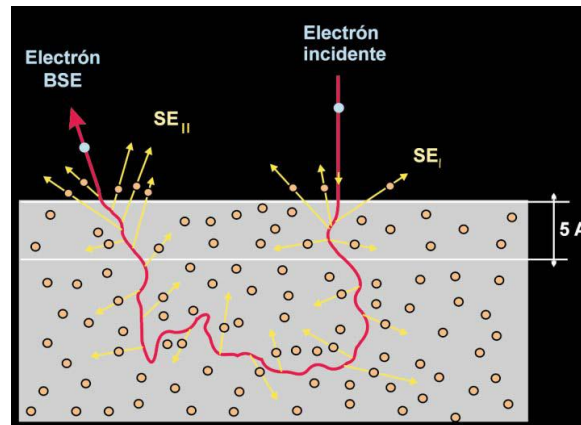


Figura 3. 6 Interacción de los electrones incidentes con los átomos de la muestra y producción de electrones secundarios

Para el análisis del polvo, el potencial acelerador de electrones utilizado es de 15 kV. Los aumentos elegidos han sido 6500, puesto que eran los que mostraban de manera más representativa la morfología del polvo. Las fotografías del análisis se han realizado mayoritariamente en retrodispersados.

Estos análisis fotográficos son de gran utilidad a la hora de analizar la microestructura de las partículas de polvo, puesto que se ve que ha ocurrido físicamente con las partículas, por lo que podemos observar si la molienda ha sido lo suficientemente energética y se puede identificar la etapa de la molienda en la que se encuentra.

○ Fases cristalinas, tamaño de dominio cristalino y microdeformaciones mediante difracción de rayos X

La caracterización del polvo mediante difracción de rayos X tiene como finalidad, identificar las fases cristalinas presentes y poder calcular de manera indirecta el tamaño de dominio cristalino (TDC), las microdeformaciones (ϵ) y el parámetro de red (a) de los polvos de las muestras.

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas más eficaces para el análisis cualitativo y cuantitativo de fases cristalinas de cualquier tipo de material, tanto orgánico como inorgánico. Permite identificar los materiales por su estructura cristalina. No se trata pues de un método analítico químico, pero, como veremos, permite indirectamente estimar la composición de la muestra analizada con una buena aproximación del contenido en elementos mayoritarios.

El análisis del polvo se ha realizado mediante el difractómetro Philips X'Pert. Para la adquisición y tratamiento de datos se utiliza el software HighScore. La radiación utilizada por el difractómetro es la correspondiente a la línea $K\alpha$ del Cu ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$). El barrido se ha realizado con un paso de 0.04° , para 2θ entre 20° y 120° , puesto que sabemos que los picos de intensidad característicos de nuestros materiales se encuentran en este rango.

Los picos de intensidad de los materiales y el lugar que ocupa cada uno de ellos son la señal de identidad de cada material, por ello no solo podemos ver cambios en la estructura cristalina con este análisis sino también las fases presentes en los materiales.

Para el análisis e identificación de los picos se ha utilizado los patrones disponibles en la base de datos PCPDWIN y se han comparado con los obtenidos experimentalmente.

Una vez obtenidos los difractogramas del polvo podemos calcular otros parámetros a partir de estos resultados, como son a , TDC y ϵ (parámetro de red, tamaño de dominio cristalino y microdeformaciones)

- Parámetro de red

Las bases teóricas para obtener el parámetro de red mediante difracción de rayos X vienen enunciadas por la **ley de Bragg**, lo que Bragg exponía era que debido al ordenamiento periódico de los átomos en una estructura cristalina, los rayos dispersados por los diferentes átomos de dicha estructura tienen entre sí un cierto desfase. Este hecho, es reflejado por la ley de Bragg que manifiesta que:

Para una longitud de onda de los rayos x determinada (λ), indica en qué ángulo (θ) se producirá difracción si existe una familia de planos cristalográficos separados por una distancia (d) adecuada. Realmente se observa difracción para valores enteros de n (1, 2, 3, ...).

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Ecuación 3. 1 Ley de Bragg

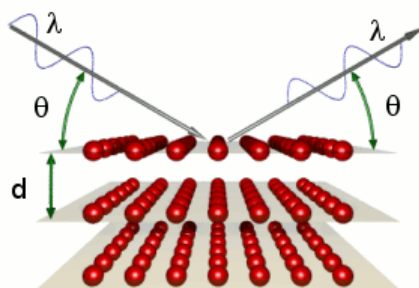


Figura 3. 7 Difracción de rayos X sobre una estructura cristalina

En el caso que nos ocupa, el valor de la longitud de onda $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$, $n=1$ y $\theta = (10-60)^\circ$, por lo que utilizando la ley de Bragg, conoceríamos cada d para cada ángulo dado.

Conocidas las distancias interplanares y teniendo en cuenta que el TiCN posee una estructura FCC, podemos obtener un parámetro medio de red a utilizando una expresión que relacione a y d , como es la siguiente:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

Ecuación 3. 2 Interrelación distancia interplanar y parámetro de red

Aunque este parámetro se puede conseguir mediante los difractogramas obtenidos por DRX, en este caso no se hará uso del parámetro de red para analizar los resultados de este estudio.

- Tamaño de dominio cristalino y microdeformaciones



La determinación del tamaño de dominio cristalino (TDC) en nm, y microdeformaciones, ϵ en %, se realiza a partir de la anchura de los máximos de difracción obtenidos aplicando el método de de Scherrer, enunciado en la Ecuación 3. 3.

$$\beta = \frac{k\lambda_{\alpha 1}}{L \cos \theta}$$

Ecuación 3. 3. Método de Scherrer

Donde: $k=0,9$ es el factor de forma

β es el valor de la anchura a media altura del pico más significativo del difractograma

L es el tamaño de dominio cristalino

Para hallar el parámetro real de la muestra $\beta_{muestra}$, hay que restar ciertas imprecisiones que se producen en las medidas debida a las aberraciones instrumentales, luego:

$$\beta_{muestra} = \beta_{experimental} - \beta_{instrumental}$$

Ecuación 3. 4. Corrección del parámetro experimental

Siendo $\beta_{experimental}$ el valor de la anchura a media altura del pico más significativo del difractogramas de la muestra experimental y $\beta_{instrumental}$ la anchura instrumental debida a la divergencia del haz incidente, diámetro de la muestra, y al carácter no estrictamente monocromático de la radiación¹⁰¹.

Una vez conocida la β y la intensidad del pico de más significativo, el software utilizado "Profile fit", es capaz de calcular, basándose en los algoritmos explicados anteriormente, el TDC y las microdeformaciones.

Se han analizado mediante el analizador de rayos X, las fases, el dominio cristalino, y las microdeformaciones de las series de polvo 1, 2 y 3.

- Contenido de carbono, oxígeno y nitrógeno de las muestras de polvo mediante analizadores de C y O.

El análisis de estos elementos ha sido realizado mediante dos equipos, ambos de la casa LECO.

El análisis del carbono de las muestras de polvo se ha obtenido con el analizador de carbono CS-200, este analizador detecta la cantidad de carbono contenida en la muestra por gasometría. La mezcla de polvo se pesa y se pone en un crisol cerámico, con catalizadores para activar la combustión del polvo, este polvo se funde en un horno de inducción, el CO₂ producido en esa combustión se analiza para cuantificar la cantidad de carbono contenido en la muestra. Este analizador también tiene la capacidad de dar el contenido en azufre de la muestra, pero este parámetro no resulta de interés en este estudio, por lo que lo hemos obviado.

El análisis de oxígeno se obtiene por otra maquina de tecnología similar, el analizador TC-500. En este caso la fusión de la mezcla de polvo se produce sin catalizador y en una atmósfera de helio. En



la combustión oxígeno se combina en forma de CO y tras ser oxidado llega a un detector de infrarrojos. El nitrógeno en estado molecular se detecta mediante una célula termo-conductora¹⁰².

Se ha realizado el análisis de C y O de todas las muestras de polvo realizadas, tanto las obtenidas por molienda convencional como las obtenidas por molienda mecánica. Este análisis es muy eficiente para saber si se han producido fenómenos como oxidación o descarburización durante la molienda.

b) Compactación

El objetivo de la compactación es preparar la pieza para la sinterización dotando a la pieza de resistencia y forma. La compactación, varía considerablemente en función del tamaño de las partículas de polvo y afecta directamente a resistencia de las piezas. Para la compactación de las piezas hemos elegido una prensa mecánica uniaxial de simple efecto, con una matriz cilíndrica de 16 mm de diámetro. El polvo sufre la presión desde las superficies superior y/o inferior, por lo que la distribución de la densidad de la pieza obtenida no es perfectamente homogénea.

• Pieza en verde

Tras compactar la pieza, obtendremos la pieza en verde, la gran problemática de nuestro material en la etapa de compactación reside en la facilidad para deslaminarse de la pieza en verde y en la fragilidad de la misma.

Para la obtención de las piezas en verde se han utilizado entorno a 3gr de polvo por pieza y estearato de zinc como lubricante para evitar adherencia de la pieza a la matriz. La compactación se realiza en una prensa uniaxial y se utiliza una matriz de doble efecto. La presión de compactación utilizada fue 750MPa.

• Caracterización de la pieza en verde

La caracterización de la pieza en verde en nuestro estudio es muy sencilla, solo consta del análisis de la densidad de las probetas en verde.

○ Densidad:

Para las piezas en verde, la densidad ha sido medida de manera manual, midiendo por un lado su volumen con la ayuda de un calibre, y por otro lado su masa mediante una balanza electrónica. La densidad de la pieza en verde nos da una idea de lo bien que se han distribuido las partículas dentro de la probeta y por tanto de lo bien que ha compactado la pieza.

c) Sinterización

El objetivo principal de la sinterización es aumentar la resistencia de la pieza en verde a través de la unión de sus partículas, sometiendo a ésta a altas temperaturas, siempre menores que las de fusión de los materiales que la componen.

Los parámetros principales en la sinterización son, el tiempo, la temperatura y la atmósfera en la que se realiza el proceso. Durante este estudio se han parametrizado dos tipos de sinterización distintos dependiendo si el tipo de molienda usada para mezclar las muestras es convencional o mecánica.

- Molienda convencional



En el caso de la molienda convencional, se han elegido una sinterización de 1 hora a 1400° de temperatura y utilizando como atmósfera el alto vacío. La elección de estos parámetros esta basada en diferentes estudios en los que se utiliza molienda convencional para la mezcla de cermets base carbonitruro con matriz de M2, obteniendo buenos resultados^{12, 53}.

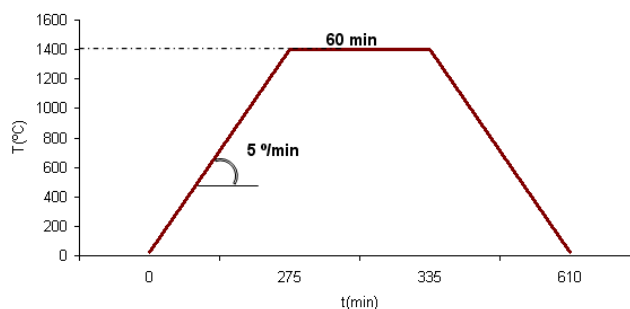


Figura 3. 8 Ciclo sinterizado para mezclas procesadas mediante molienda convencional

El ciclo de sinterizado (Figura 3. 8) para las probetas procesadas mediante molienda convencional, consta de una etapa de calentamiento a una velocidad de 5°C/min, una segunda etapa de sinterización durante 60 minutos y de una última etapa de enfriamiento hasta temperatura ambiente.

- Molienda mecánica (MM)

En este estudio se han elegido como parámetros de sinterización un tiempo de 2 horas a una temperatura de 1450°, utilizado como atmósfera el alto vacío.

La elección de los parámetros de tiempo y temperatura son debidos a la realización varias pruebas experimentales efectuadas sobre las piezas de la molienda de 6 horas a 200 rpm del polvo M2-OP. Al variar los parámetros de temperatura (1400°, 1425° y 1450°) y los de tiempo de sinterización (1 horas, 2 horas, 3 horas y 4 horas) se observó que la parametrización utilizada hasta ahora para la molienda convencional, no era la más eficiente para las muestras procesadas mediante molienda mecánica. Tras esta experimentación, se vio que las mejores propiedades las presentaban las piezas realizadas mediante una sinterización de 2 horas a 1450°.

Como casi todas las probetas sintetizadas mediante MM contienen PEG el ciclo de sinterización utilizado se ha adaptado a la mezcla para poder eliminar el polietilenglicol de la misma, como se puede ver en la Figura 3. 9

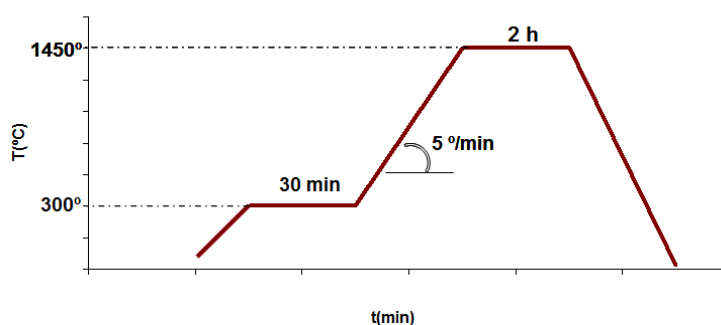


Figura 3. 9 Ciclo de sinterizado



Para las piezas que en su polvo de origen contienen PEG, es necesario un ciclo de sinterización específico. El PEG es un ligante que actúa mejorando la unión entre las partículas de TiCN y M2 y por tanto mejora ciertas propiedades mecánicas, sin embargo el PEG en sí no tiene buenas propiedades, por ello interesa eliminarlo antes de obtener la pieza final.

La manera de eliminar el PEG material, es evaporándolo durante el ciclo de sinterizado. El polietilenglicol es un polímero que se evapora entorno a 250°C (dependiendo de su densidad), por eso la diferencia principal entre en ciclo normal de sinterización y uno con PEG es una etapa intermedia, que en este caso ha sido de 30 min, para la eliminación completa del polietilenglicol por evaporación.

La elección de la atmósfera, para ambos tipos de sinterización, fue debida a que en la medida de lo posible, queremos evitar en la cualquier tipo de reactividad de los componentes dentro del horno y evitar la descarburización y desnitrificación del material, la elección de la atmósfera adecuada es primordial, las mejores opciones son la atmósfera de nitrógeno o la atmósfera de vacío. En nuestro caso hemos optado finalmente por la atmósfera de vacío puesto que estudios previos muestran que no ha ocasionado ninguna complicación cuando se trabajan con este tipo de compuestos.

El horno utilizado para la obtención de las probetas sinterizadas, has sido el horno de alto vacío Cabolite HVT/15/50/450W, el cual alcanza una temperatura máxima de 1500°C. En alto vacío las presiones de actuación llegan a ser de hasta 10^{-5} mbar.

• Caracterización de la pieza sinterizada

La caracterización de la pieza sinterizada dará lugar a las propiedades finales de la muestra, para poder analizar si los cambios a nivel morfológicos logrados en las fases anteriores han tenido una correspondencia en las propiedades del material final.

Para poder caracterizar las piezas obtenidas, antes tenemos que prepararlas para que los resultados obtenidos tras la caracterización sean válidos y fiables. Para ello se cortarán, embutirán y pulirán.

- **Cortado de la probeta:** La probeta se ha cortado por la mitad, obteniéndose dos partes, una de ella se ha utilizado para tener una sección representativa y la otra medir la densidad en el picnómetro.

Para el cortado de la probeta se ha utilizado la cortadora PRESI Mecatone T 201 A, empleando un disco de diamante para el obtener la sección de las mismas.

- **Embutición de la pieza:** Para analizar la sección transversal de la pieza, hay que darle un soporte para poder manipularla mejor. Para ello, la embutiremos en resina conductora utilizando la embutidora STRUERS Labopress-3.
- **Desbastado y pulido de las piezas:** El desbaste de las probetas se ha realizado con una lijadora GRINDER-POLISHER a 500rpm, utilizando lijas de diferente granulometría (180,320, 600 y 1000) de carburo de silicio. Una vez que la probeta ha pasado por todas las lijas, se comprueba en el microscopio óptico si la superficie transversal ha quedado lo suficientemente lisa y sin rayas. Si hay rayas en la superficie, hay que pasar la pieza por la pulidora STRUERS Dap a 250rpm, empleando suspensiones de alúmina de 1 μm y de 0,3 μm .

Después de estos procesos las piezas quedan preparadas para su caracterización.

○ Densidad de la pieza mediante el picnómetro de helio

El picnómetro de Helio es un densímetro digital de alta precisión cuya finalidad es medir la densidad de las probetas sin tener en cuenta su porosidad abierta, sus fundamentos están basados en que los átomos de Helio son esféricos y no presentan fuerzas de van der Waals, lo que se traduce en una prácticamente nula capacidad de adsorción en la superficie de los sólidos. En consecuencia, los

átomos de helio pueden penetrar en poros de tamaño inferior a los $0,3 \text{ nm}^{103}$ y no interaccionan con la superficie.

Ello permite correlacionar de una manera inmediata la presión a la que está sometido el gas y el volumen que ocupa, obteniendo por la ley de los gases ideales, la densidad de la pieza.

La calibración del durómetro se ha realizado para piezas pequeñas y sólidas, lo que corresponde a un calibrado de una bola y sin tapa.

El picnómetro empleado ha sido el Accupyc 1330 (Figura 3. 10)



Figura 3. 10 Picnómetro de Helio

Para analizar la densidad de la pieza la compararemos con su densidad teórica para conseguir así su densidad relativa en % y poder tener una comparativa real de la densificación de cada una de las probetas.

$$\rho_{relativa} = \frac{\rho_{experimental}}{\rho_{teórico}} \times 100$$

$$\rho_{relativa} = \frac{\rho_{experimental}}{100} \times 100$$

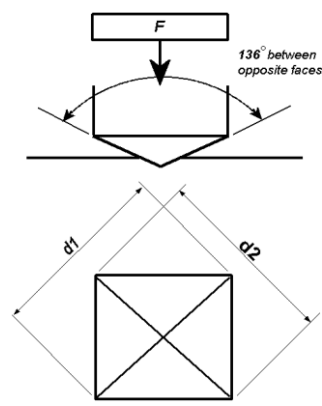
$$\left(\frac{M 2\%_{wt}}{\rho_{M2}} \right) + \left(\frac{TiCN \%_{wt}}{\rho_{TiCN}} \right) + \left(\frac{C \%_{wt}}{\rho_c} \right)$$

Ecuación 3. 5 Densidad relativa del material

Los valores de ρ_{M2} , ρ_{TiCN} y ρ_c son los valores experimentales de la densidad de cada material.

○ Dureza de la pieza mediante el durómetro

Para determinar la dureza superficial de los consolidados se realizan indentaciones con forma piramidal como las que se observan en la Figura 3. 11. La punta utilizada ha sido de tipo Vickers, con un peso aplicado de 30 kg (HV30), durante un tiempo de 15 segundos. Se han realizado 3 mediciones por cara.

**Figura 3. 11 Huella del indentador Vickers**

El durómetro utilizado es un modelo 930 de la marca Wilson Wolpert que incluye una pantalla digital que devuelve directamente el valor de la dureza HV tras medir la longitud de las diagonales con el mismo aparato (Figura 3. 11) aplicando el algoritmo de cálculo de la

Ecuación 3. 6. Es importante que las caras sean lo más planas posibles y estén bien pulidas para facilitar la medición de la huella, cuanto mejor sea esta medida, más exactos los resultados.

$$HV = \frac{2F \sin \frac{136}{2}}{d^2} \quad HV = \frac{1.854F}{d^2}$$

Ecuación 3. 6 Ecuación para calcular dureza Vickers

○ Microestructura de la pieza sinterizada mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM)

Las piezas, al igual que el polvo, han sido analizadas con el microscopio de barrido electrónico (SEM) Philips XL-30, con filamento de Wolframio, está equipado de un analizador EDAX DX-4 de espectroscopia de energía de rayos X dispersados (EDS). Como anteriormente ya hemos comentado el funcionamiento y bases del microscopio electrónico de barrido no entraremos en más detalle.

Para una mejor visualización de las piezas, se han recubierto las probetas con una fina capa de oro y se ha dado una laca de grafito en parte de la pieza para lograr una mayor conductividad.

Para el análisis de la microestructura de la pieza, el potencial acelerador de electrones utilizado es de 15 kV. Los aumentos elegidos han sido 1500, puesto que eran los que mostraban de manera más representativa la morfología del polvo. Las fotografías del análisis se han realizado mayoritariamente en retrodispersados.

Puntualmente se han hecho análisis de composición para averiguar si se había formado alguna otra fase adicional no conocida en el material analizado.

Una vez caracterizado tanto el polvo como los materiales, se han obtenidos los resultados que se muestran en el siguiente capítulo, estos resultados serán analizados para conocer el efecto de los parámetros cambiados en la fase experimental.



Capítulo 4

ANÁLISIS Y RESULTADOS

4. ANÁLISIS Y RESULTADOS

Para la obtención de los resultados se han realizado diferentes ensayos con la ayuda tecnología explicada en el capítulo de Materiales y Procedimiento Experimental. Los ensayos realizados han ido evolucionando siempre en la línea de mejora, es decir, cada nueva serie experimental ha sido modificada dependiendo los resultados de la anterior para intentar mejorar los resultados de las siguientes.

Como se ha reflejado previamente, la dificultad de la molienda mecánica reside en controlar todos los parámetros de molienda y encontrar la combinación adecuada para obtener las mejores propiedades. Por ello, en este estudio, vamos a analizar los parámetros más importantes de la molienda mecánica para cuantificar el efecto que tienen sobre las propiedades finales de las piezas.

4.1 INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE MOLIENDA

Para realizar el análisis de la influencia de la velocidad de molienda sobre los cermetes de TiCN-M2, se ha realizado una serie de moliendas a la mezcla de M2-OP durante 6h con atmósfera de argón y relación bolas:polvo 10:1, aplicando velocidades de molienda de 100rpm, 200rpm, 300 rpm y 400 rpm a cada una de las muestras para analizar posteriormente los efectos en cada una de ellas. Las piezas han sido sinterizadas a 1450° durante 2 horas en un horno de alto de vacío.

Esta serie de piezas se van a comparar con otras realizadas mediante molienda convencional realizada en la mezcladora Túrbula durante 4h, con la misma composición (M2-OP) y sinterizadas durante una hora a 1400°C.

Para el análisis de la influencia de la velocidad se ha sometido tanto al polvo como a las probetas a diferentes pruebas para obtener los siguientes resultados a interpretar.

a) Distribución del tamaño de partícula

Para conocer que ha ocurrido con el polvo durante el proceso de molienda se ha sometido la mezcla de polvo compuesto al analizador de tamaño de partícula. La variación de la distribución del tamaño de partícula del polvo, es debido a procesos de fractura y soldadura durante la etapa de molienda. Por tanto la granulometría del polvo da una idea de qué está pasando durante la molienda. En la Figura 4. 1 y la Figura 4. 2 se muestra la distribución del tamaño de partícula en función de la velocidad de molienda, 100, 200, 300 y 400 rpm, y se compara con la distribución del tamaño de partícula de la mezcla convencional realizada en Túrbula.

En la Figura 4.1 se observa el porcentaje en volumen de tamaño de partícula y en la Figura 4.2 se muestra como evoluciona diferentes tamaños de partículas al final de 6 horas de molienda. En esta gráfica se observa que en la molienda de 100 rpm las partículas de 8 a 20 micras han aumentado respecto a la molienda convencional, parece ser que ha ocurrido un proceso de soldadura fomentado por la adhesión de partículas de menor tamaño (<2 micras) a otras más grandes.

A partir de este punto hasta las 300 rpm la etapa de soldadura se hace más patente, el porcentaje de partículas de entre 2-8 micras disminuye permitiendo el aumento de la cantidad de partículas entre 8-20 micras.

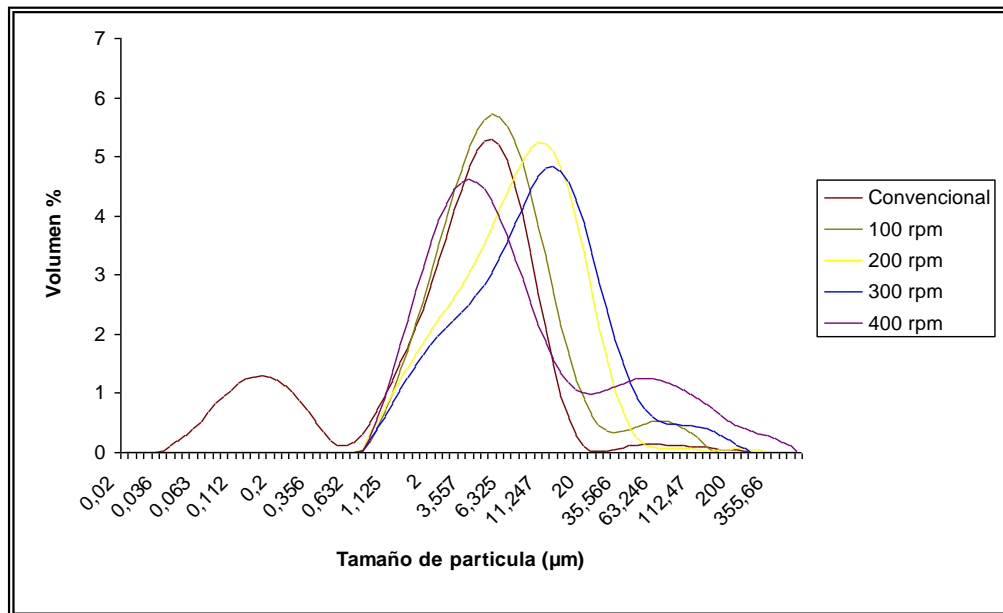


Figura 4. 1. Evolución tamaño de partícula del polvo M2-OP con la velocidad de molienda

A los 400 rpm se produce un punto de inflexión, al observar la Figura 4. 1 parece que la etapa predominante es de fractura, por la tendencia que tiene la gráfica hacia menores tamaños, pero lo que también se puede observar es que las partículas de mayor tamaño han aumentado su proporción de manera significativa (Figura 4.2), seguramente será debido a que durante la molienda ha habido etapas soldadura, que han aumentado el tamaño de las partículas. Estas partículas han comenzado a fracturarse en tiempos próximos a la finalización de la molienda por lo que algunas no han conseguido reducir su tamaño. El cambio sobre la distribución del tamaño de partícula queda patente tanto en la microestructura de las partículas de polvo, como en la de las piezas sinterizadas.

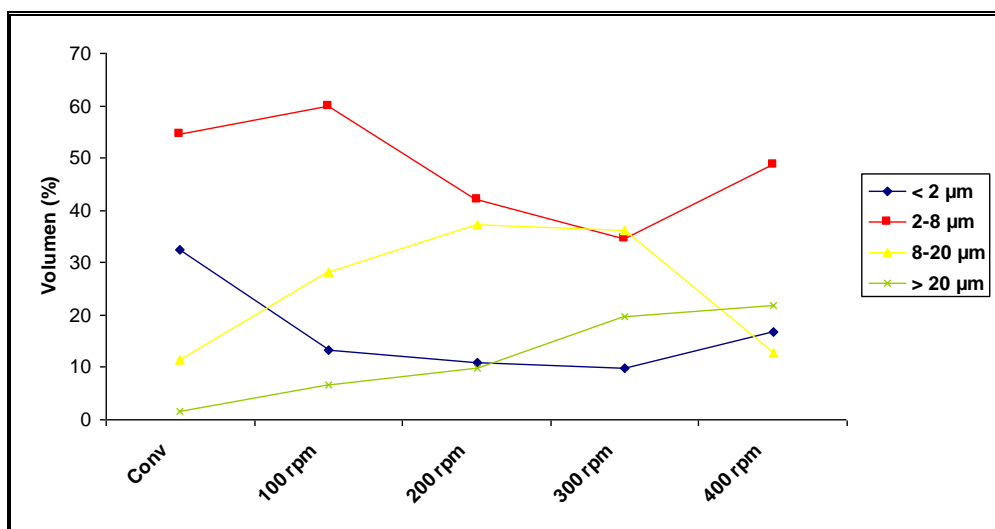


Figura 4. 2. Evolución de los procesos de fractura y soldadura mediante análisis de partículas del polvo M2-OP procesado por MM a distintas revoluciones

b) Microestructura de las partículas de polvo

Mediante el análisis de la microestructura de las partículas de polvo realizado mediante microscopía electrónica se han obtenido las imágenes que se muestran en la Figura 4. 3. En estas imágenes se muestran los cambios producidos en las partículas al finalizar las 6 horas de molienda mecánica a diferentes revoluciones.

La información que nos reportan estas imágenes, es de gran utilidad puesto que se puede obtener información de qué es lo que ha pasado en las etapas intermedias de molienda.

Lo que se puede observar en esta figura, es que el orden en el que se producen los procesos dominantes en esta serie de molienda parece seguir las mismas etapas y en el mismo orden que suceden a en las series de molienda temporal.

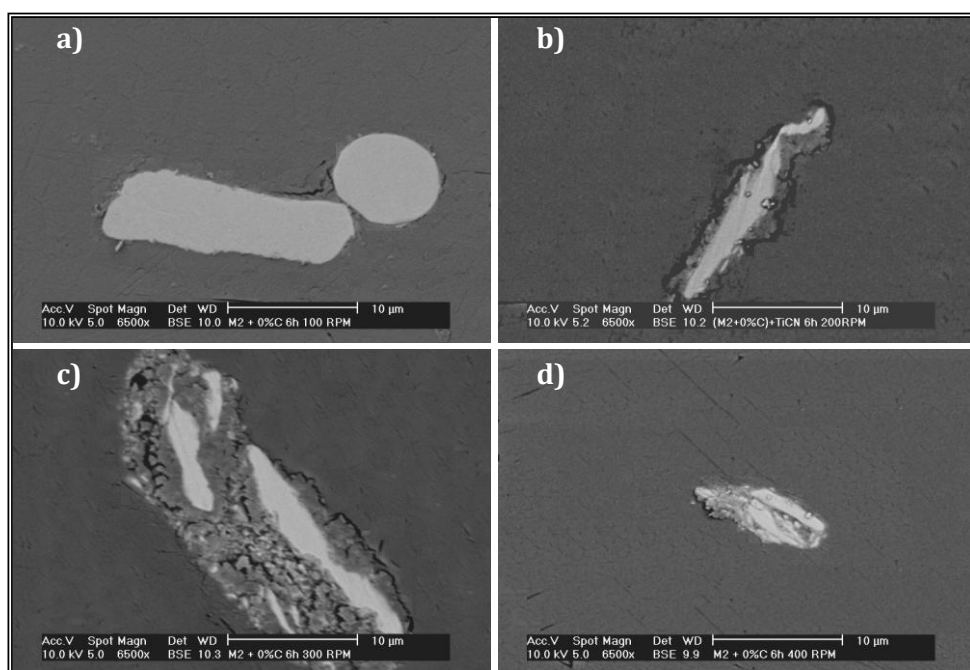


Figura 4. 3. Microestructura de las partículas de polvo M-OP molidas a diferentes velocidades de molienda a) 100 rpm b) 200rpm c) 300 rpm d)400 rpm

En la Figura 4. 4 se relacionan las etapas típicas de los procesos de la molienda mecánica con los ocurridos en la Figura 4. 3.

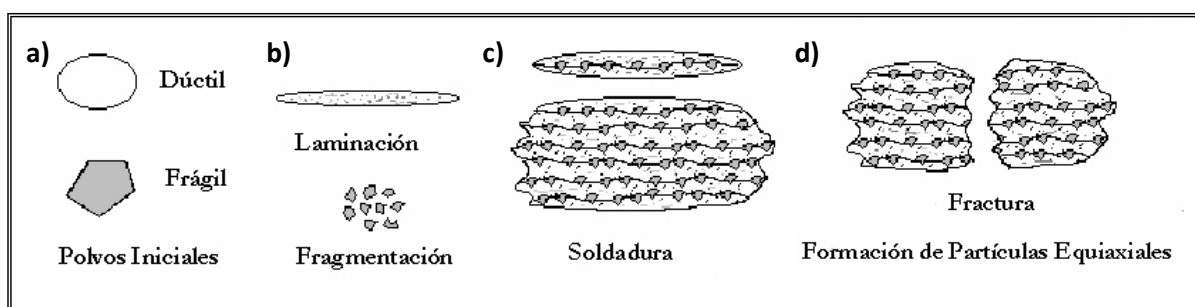


Figura 4. 4. Efectos producidos en las partículas de polvo en la serie de molienda de velocidad.

a) 100 rpm b) 200rpm c) 300 rpm d) 400 rpm

Lo que se puede ver en las partículas del polvo molido a 100 rpm es que la morfología de las partículas prácticamente se mantiene respecto a los polvos iniciales, en esta foto (Figura 4. 3.a) se ve seccionada una partícula de acero, el TiCN no aparece porque no ha interactuado de ninguna manera con el acero por lo que no se ha podido captar una combinación de estos dos elementos en las fotos realizadas a la molienda de 100 rpm.

En la microestructura del polvo molido a 200 rpm se observa una clara deformación de las partículas de acero y la fragmentación de las de TiCN, que se depositan en los bordes de las láminas de acero.

Los procesos de soldadura quedan patentes en las partículas de la molienda realizada a 300 rpm (Figura 4. 3.c), se forman partículas de mayor tamaño mediante la adhesión de pequeñas partículas de cerámico y laminas de metal. En este proceso de soldadura parece que las partículas de TiCN tienden a soldarse entre ellas en vez interactuar con el acero para formar una microestructura más homogénea, este fenómeno podría provocar falta de dispersión del cerámico en la matriz durante la sinterización y empeorar las propiedades mecánicas del material compuesto.

Por ultimo, tal y como se intuía en el analizador de partículas, parece que para la molienda realizada a 400 rpm, las partículas son más pequeñas, lo que podría haber ocurrido en esta molienda es que se haya producido una fractura de las partículas originadas por soldadura, dando lugar a partículas más pequeñas, con una microestructura similar a la partícula realizada a 300 rpm.

c) Microestructura de las piezas sinterizadas

La Figura 4. 6 muestra las microestructuras de las piezas sinterizadas a partir del polvo M2-0P molido a diferentes revoluciones. Si analizamos las microestructuras que vemos en la figura inferior, se ve que hay una clara correspondencia entre las etapas de predominio de fractura y soldadura vistas con el analizador de partículas, las microestructuras de las partículas de polvo vistas mediante microscopía y la evolución de la microestructura de las piezas sinterizadas mostradas en la Figura 4. 6.

Lo que se puede ver ciertamente, comparando las piezas con la de molienda convencional, es que el mayor afinamiento de las partículas, y por tanto de la microestructura se ha producido para la molienda de 400 rpm, sin embargo lo que también podemos ver es que se ha producido un afino de partícula progresivo desde la molienda de 100 rpm hasta la de 400 rpm consiguiendo cada vez una microestructura más homogénea, y consiguiendo una mejor dispersión del cerámico en la matriz.

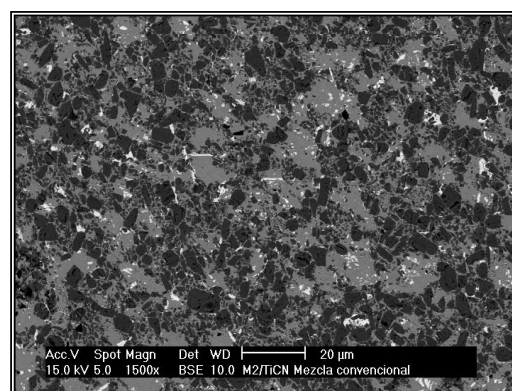


Figura 4. 5. Microestructura de la pieza realizada mediante molienda convencional con el polvo M2-0P

Otro hecho a destacar en la microestructura de las piezas, es la diferencia entre los carburos formados entre unas y otras. La microestructura de Figura 4. 6.a contiene unos carburos muy grandes con forma de aguja mientras que en el resto de microestructuras los carburos son mucho

más pequeños y redondeados. Esto podría explicarse debido a el cambio de composición de la molienda de 100 rpm, si se observa el contenido de carbono y oxígeno contenido en el polvo de la molienda de 100 rpm respecto a la convencional (Figura 4. 7), se puede ver que el descenso en el contenido de este elemento es muy significativo para unas condiciones de molienda tan leves como 6 horas a 100 rpm. Por lo que, es probable que el carbono que falta haya interaccionado con el oxígeno proveniente tanto del propio polvo, como los PCA añadidos a la molienda, gasificándolo y evitando la formación de óxidos que interfieren en la mojabilidad entre las fases.

La mejora de la mojabilidad de las fases se traduciría en una mayor formación de fase líquida durante la sinterización como para que se produzca un engrosamiento de los carburos por disolución y precipitación, a pesar del escaso contenido en carbono del polvo. Esto también provocaría una buena densificación de la pieza sinterizada evitando la formación de poros en la microestructura.

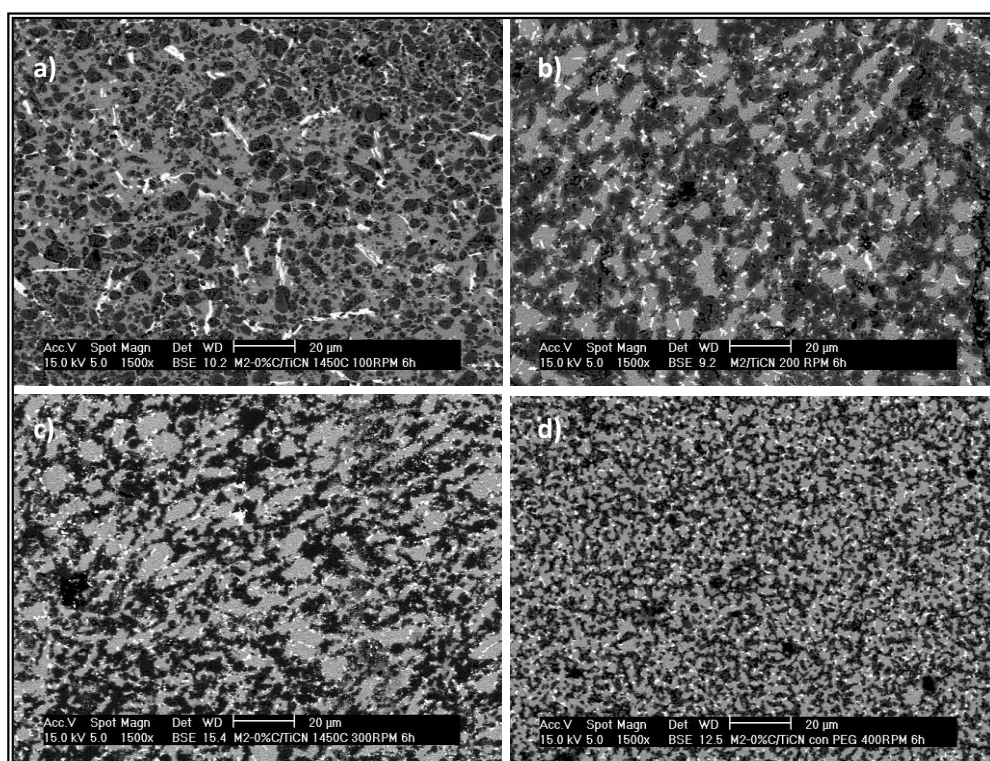


Figura 4. 6. Microestructura de las piezas de M2-OP molidas a diferentes revoluciones

a)100 rpm b)200 rpm c) 300 rpm d) 400 rpm

Parece por tanto, que el contenido de oxígeno y carbono contenido en la composición de los polvos podrían estar relacionados con la porosidad que se puede ver en las piezas de la Figura 4. 6, molidas a 200rpm, 300 rpm y 400 rpm.

d) Contenido de O y C de las muestras

En la Figura 4. 7 se puede observar la variación de C y O obtenidos mediante distintos analizadores de composición. Si vemos la tendencia que siguen las gráficas lo que se percibe es una disminución tanto del C como del O hasta las 100 rpm, a partir de este punto el oxígeno se dispara con el número de revoluciones mientras que el carbono tiende a disminuir más progresivamente a partir de las 200 rpm.



Una explicación para este comportamiento podría ser la siguiente. Cuando la molienda es poco energética (100rpm) el carbono de las piezas parece interactuar con el oxígeno de la mezcla produciendo la desgasificación del polvo e impidiendo la formación de óxidos, mientras que cuando la energía de la molienda aumenta, se produce una mayor fractura de las partículas de polvo, lo que aumenta el área específica expuesta a oxidarse, este hecho, junto a la afinidad que tiene el hierro con el oxígeno propiciaría la formación de distintos óxidos de hierro, que disminuirían la mojabilidad del refuerzo en la matriz. La baja mojabilidad unida a la baja densidad de las piezas en verde fomentaría la formación de porosidad en la microestructura. Estos poros van a afectar a factores como la dureza y la densidad de las piezas.

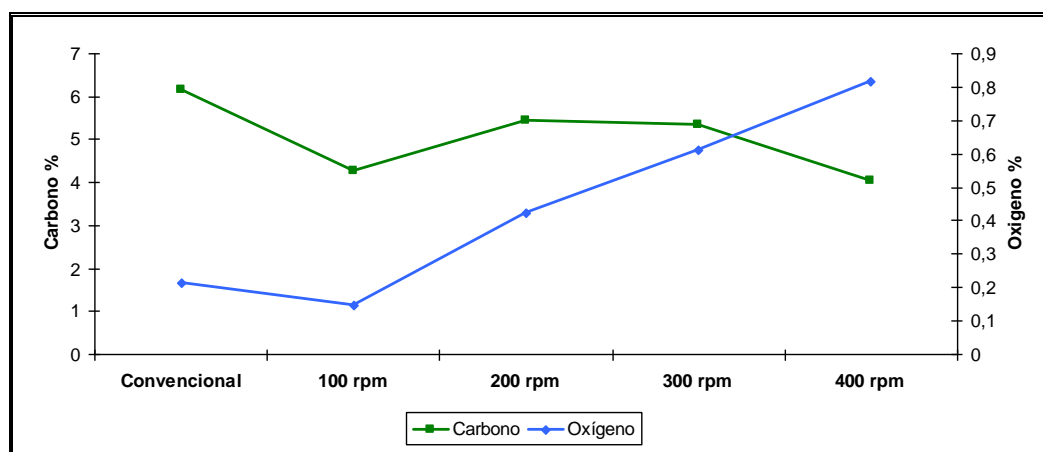


Figura 4. 7. Contenido en carbono del polvo M2-OP molido a diferentes revoluciones

e) Densidad de las piezas en verde

La evolución de la densidad en verde de las piezas con la velocidad de molienda se muestra en la Figura 4. 8. En esta figura se puede ver que la densidad en verde aumenta para la molienda realizada a 100 rpm, y disminuye progresivamente para las moliendas de 200 rpm, 300 rpm y 400 rpm. Que la densidad disminuya es lógico, puesto que moliendas más energéticas suponen que el polvo se afine y se endurezca, lo cual es malo para la compresibilidad. Lo que puede ocurrir con la molienda de 100 rpm es que no resulta ser demasiado energética, por que lo que el polvo se deforma pero no se endurece, lo que provoca que las partículas de M2 pierdan su esfericidad, mejorando levemente la compactación.

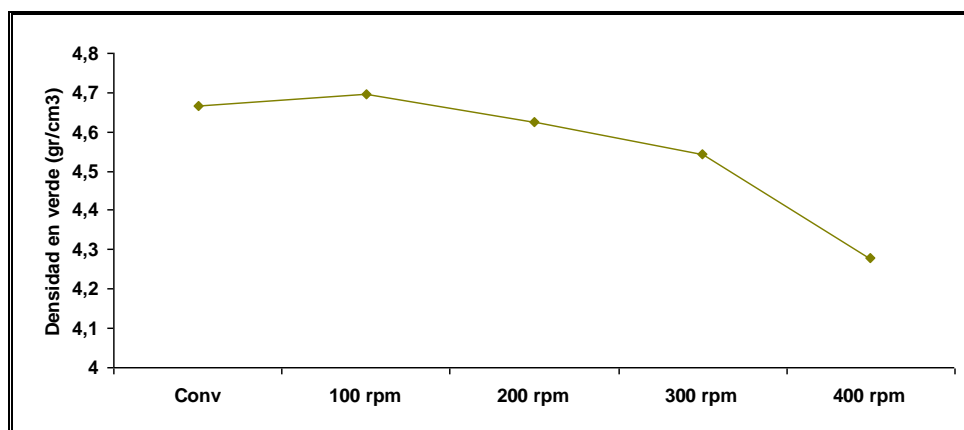


Figura 4. 8. Densidad en pieza en verde del polvo M2-OP molido a distintas revoluciones.

El hecho de que densidad en verde disminuya puede afectar a creación de poros durante la sinterización, como ya se ha hecho alusión anteriormente. La mala acomodación de las partículas en el interior de la probeta en verde causan huecos, estos huecos se pueden eliminar durante la sinterización si la mojabilidad de las fases es buena y la formación de fase líquida es suficiente, el problema que aquí surge, es que por lo visto en la microestructura de las piezas sinterizadas, la mojabilidad de las fases parece estar afectadas por los cambios de composición comentados con anterioridad, lo que la disminución de la densidad en verde promueve la formación de poros durante la etapa de sinterización.

f) Difracción de rayos X

Mediante la técnica de difracción de rayos x se han obtenido los resultados visibles en la Figura 4. 9, en la que se representan las difracciones debidas a los diferentes planos de difracción del polvo compuesto TiCN. Se pueden observar dos comportamientos bien diferenciados, los de las moliendas menos energéticas de 100 rpm y 200rpm, y los de las moliendas más energéticas de 300rpm y 400 rpm.

- Moliendas más energéticas: 300 rpm y 400 rpm

Lo que se puede observar a medida que la molienda se vuelve más energética es que la anchura de los picos aumenta.

Esto puede ser debido a la deformación en frío sufrida por las partículas en la molienda mecánica, al aumentar las revoluciones, el número de colisiones de las bolas del molino y la intensidad de estas aumenta, esto provoca un mayor refinamiento en la microestructura, por lo que el dominio cristalino disminuye, y a su vez produce un aumento de las microdeformaciones. Esta teoría es apoyada por el cálculo de microdeformaciones y tamaño de dominio cristalino obtenidos por el método de Scherrer a partir de los resultados experimentales (Tabla 4. 2 y Tabla 4. 3).

Otros efectos que se pueden visualizar en el difractograma para estas moliendas es la desaparición de la fase austenítica del polvo. Este fenómeno se puede dar debido a la transformación de la austenita γ en ferrita α .

La gran cantidad de aleantes de carácter alfégeno explicaría este fenómeno. Los elementos alfégenos, son más solubles en el Fe- α y tienden a estabilizar la fase α y a contraer la γ . En la Tabla 4. 1 se puede observar que la mayoría de los elementos de aleación del acero son alfégeno, solo el carbono tienen un carácter gammágeno.

Tabla 4. 1. Carácter de los aleantes de los principales aleantes del acero M2

	Contenido %	Carácter
C	0,8	Gammágeno
W	6	Alfégeno
Mo	5	Alfégeno
Cr	4	Alfégeno
V	2	Alfégeno

Las condiciones altamente energéticas producidas dentro de la vasija junto con las temperaturas (150°C)¹⁰⁴ logradas durante la molienda propiciarían la salida del carbono de la red austenítica y favorecerían la introducción de los elementos alfégenos en la red del Fe- γ , formando una solución sólida y transformando la austenita FCC en ferrita BCC.

Este hecho explicaría la desaparición de la austenita de las piezas de las moliendas de 300 rpm y 400 rpm, y los cambios provocados se podrían ver reflejados en una disminución de la dureza de la pieza, al pasar de una fase más dura a otra de menor dureza. El fenómeno de desaparición de la austenita también podría afectar al proceso de sinterización, ya que ésta ha sido parametrizada

específicamente para el material de partida, cualquier cambio producido en la composición del polvo afectará a la efectividad de la sinterización.

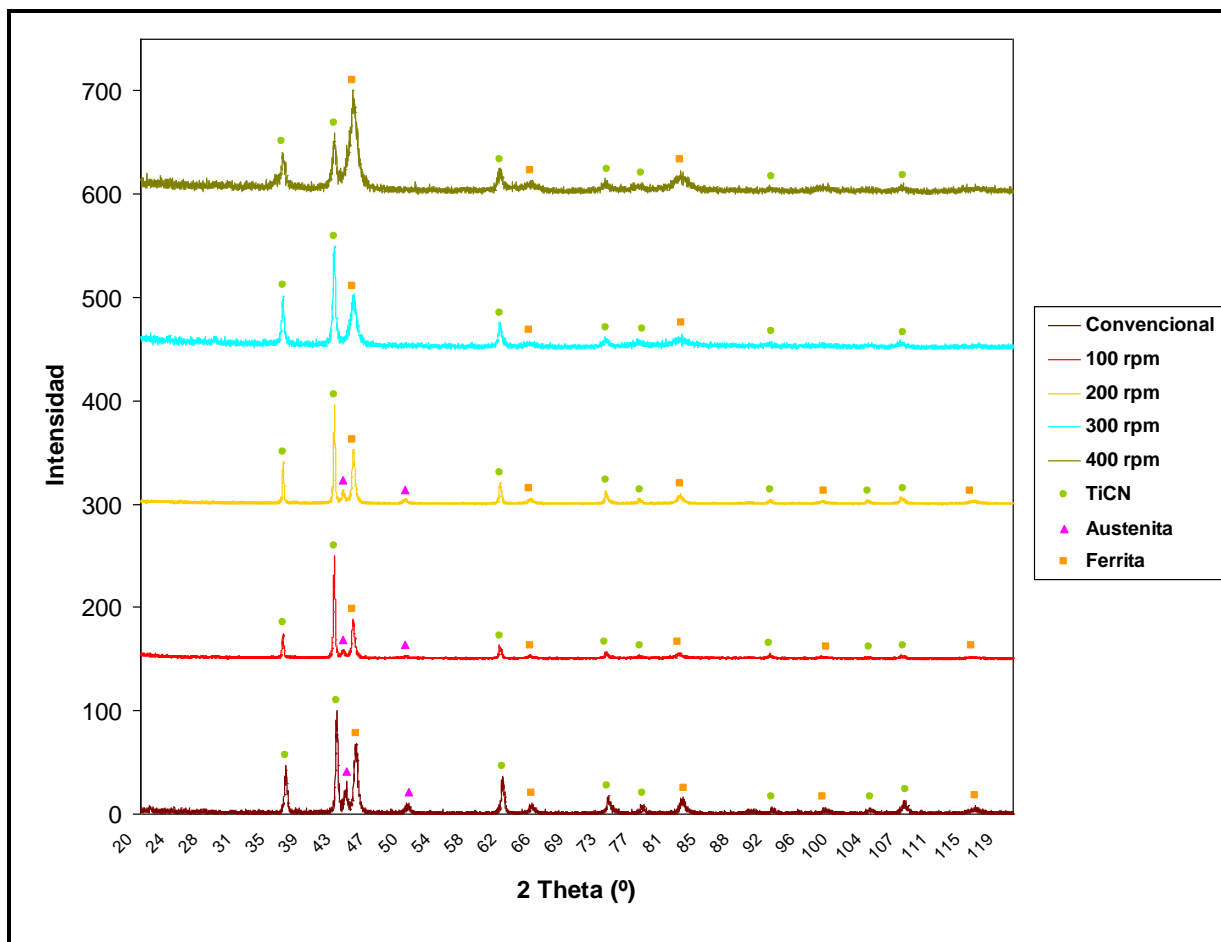


Figura 4. 9. Difractograma del polvo M2-OP molido a diferentes revoluciones

- Moliendas menos energéticas: 100 rpm y 200 rpm

A diferencia de lo que ocurre con las moliendas más energéticas, las moliendas de 100rpm y 200 rpm muestran un afinamiento de los picos, un mayor tamaño de dominio cristalino y por tanto una disminución de las microdeformaciones tanto en el caso del refuerzo como el de la matriz (Tabla 4. 2 y Tabla 4. 3) respecto a la molienda convencional.

Tabla 4. 2. Evolución de TDC y ϵ del refuerzo de TiCN molido a 100 rpm, 200 rpm, 300 rpm y 400 rpm

TiCN	2 θ	β	TDC(nm)	Microdeformaciones
Convencional	42,41	0,33	37	0,354%
100 rpm	42,18	0,23	65	0,234%
200 rpm	42,19	0,2	85	0,196%
300 rpm	42,17	0,31	40	0,332%
400 rpm	42,23	0,38	30	0,414%

Este comportamiento tan inusual durante la molienda mecánica podría ser explicado por una especie de “recuperación” producida dentro de la vasija como consecuencia del aumento de temperatura durante la molienda.

Tabla 4. 3. Evolución de TDC y ϵ la matriz ferrítica tras la molienda a 100 rpm, 200 rpm, 300 rpm y 400 rpm

Ferrita	20	β	TDC(nm)	Microdeformaciones
Convencional	44,58	0,42	27	0,434%
100 rpm	44,36	0,37	32	0,381%
200 rpm	44,35	0,36	33	0,370%
300 rpm	44,04	0,56	19	0,589%
400 rpm	44,30	0,68	15	0,721%

De toda la energía producida en la molienda, tan solo el 10% es absorbida por el compuesto de polvos, mientras que el resto de la energía se transforma en calor. En el caso del molino planetario de bolas se pueden alcanzar temperaturas típicas de 50°C-150°C¹⁰⁴. Como se puede observar en la Figura 4. 10, la energía liberada en nuestro caso (d=6 mm) es bastante considerable.

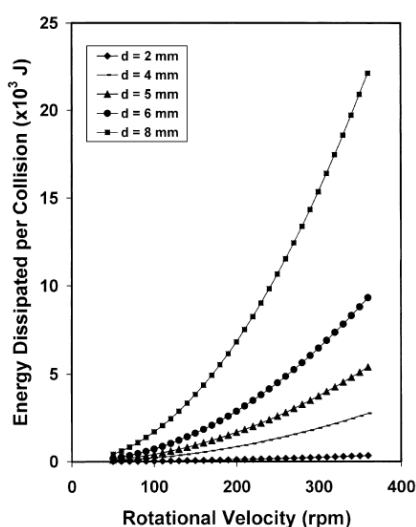


Figura 4. 10. Energía transferida por colisión en función de la velocidad en un molino planetario¹⁰⁵

Hay pocas investigaciones realizadas sobre el efecto de la variación de la temperatura durante la molienda y su efecto en la cristalinidad de los materiales, pero alguno de estos estudios que podemos encontrar en el libro Mechanical Alloying and Milling de Suryanarayana, argumentan que existe un equilibrio entre la concentración de defectos y el aumento de temperatura que determina la naturaleza de la fase del producto final. Si la concentración de defectos predomina durante la molienda, se tendera a la amorfización, mientras que si el aumento de temperatura predomina de manera que la recuperación o recrystalización pueda ocurrir, favoreceremos el carácter cristalino de la muestra, incluso si se ya se habían formado cristales durante el proceso de molienda⁵⁵. Estos procesos tienden a ocurrir en condiciones intermedias de molienda puesto que el aumento de la energía provocaría el predominio de las deformaciones.

Obviamente, no se ha llegado a la temperatura de recrystalización de ninguno de los materiales, pero si se ha podido alcanzar un equilibrio en el que las temperaturas alcanzadas por los materiales hayan promovido la difusión de los átomos, la disminución del número de dislocaciones, de los defectos, y de las microdeformaciones, promoviendo el aumento del TDC, tal y como se puede observar en la Tabla 4. 2 y Tabla 4. 3.



g) Dureza y densidad de las piezas sinterizadas

En la Figura 4. 11 se puede observar que el detrimento de dureza de la pieza coincide con la desaparición de la fase austenítica y la amorfización del polvo. La dureza de los materiales compuestos depende de la naturaleza de las fases presentes y de la buena interacción química entre ellas. Si se modifica alguna de estas fases también lo hará la dureza. En este caso en concreto, sabemos que la austenita tiene una dureza bastante mayor que la ferrita α , por lo tanto la desaparición de esta fase en el polvo y la no formación de otras nuevas fases, podrían repercutir en la disminución de la dureza de estas piezas.

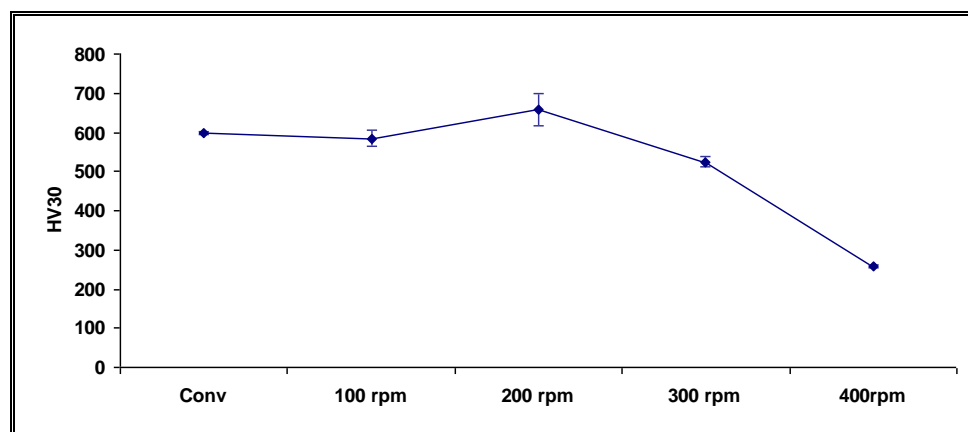


Figura 4. 11. Dureza de las muestras sinterizadas de polvo M2-OP molidas a diferentes revoluciones.

Además la posible formación de óxidos de hierro durante la molienda unida a la disminución de densidad en verde con la velocidad de molienda también influye en la dureza de la pieza.

En el caso de la densidad relativa de las piezas ocurre algo similar al de la dureza, la desaparición de la fase austenítica en las moliendas más energéticas, unida a la disminución de la densidad en verde y la formación de poros con el aumento de las revoluciones, parece provocar la disminución tanto la dureza como la densidad relativa de las piezas.

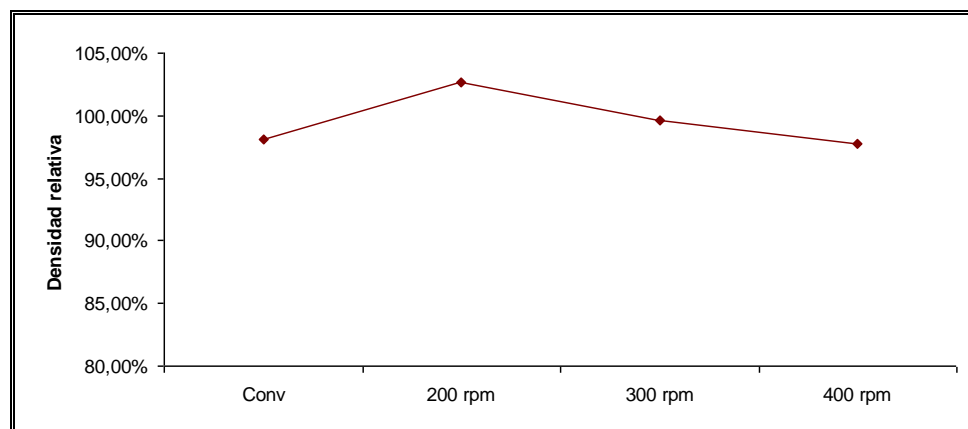


Figura 4. 12. Densidad relativa de las probetas sinterizadas de la mezcla M2-OP molido a distintas revoluciones

Tras el análisis de los efectos de la velocidad de molienda sobre los polvos de M2-OP se ha concluido que la muestra con mejores propiedades mecánicas ha sido la correspondiente a la

molienda realizada a 200 rpm, por ello, se han fijado estas revoluciones para realizar el análisis de la influencia del tiempo de molienda.

4.2 INFLUENCIA DEL TIEMPO DE MOLIENDA

Para realizar el análisis de la influencia del tiempo de molienda una vez fijado el parámetro de velocidad, se ha realizado una serie de moliendas con el mismo polvo que para el análisis anterior (M2-OP), con atmósfera de argón y relación bolas:polvo 10:1, aplicando tiempos de molienda de 6 horas, 12 horas, 24 horas y 48 horas. Las piezas han sido sinterizadas a 1450° durante 2 horas en un horno de alto de vacío.

Esta serie de piezas se van a comparar con otras realizadas mediante molienda convencional realizada en la mezcladora Túrbula durante 4h, con la misma composición (M2-OP) y sinterizadas durante una hora a 1400°C.

Los resultados de esta serie de moliendas son los que se van a analizar en este apartado para obtener la influencia del tiempo de molienda mecánica en materiales compuestos tipo cermet.

a) Distribución de tamaño de partículas

Mediante el analizador de tamaño de partículas Mastersizer se han obtenido las figuras adjuntas (Figura 4. 13 y Figura 4. 14), ambas figuras representan las mismas distribuciones, pero en este caso, a diferencia de la serie de velocidad analizada anteriormente, los procesos de soldadura y fractura típicos de este tipo de molienda se visualizan de una manera más clara en la Figura 4. 14.

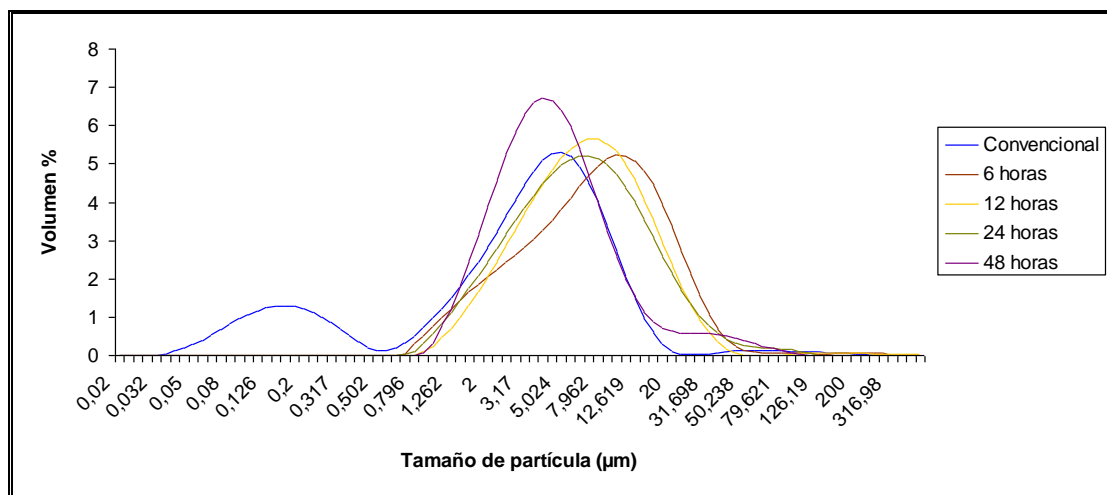


Figura 4. 13. Evolución de la distribución del tamaño de partícula del polvo M2-OP con el tiempo de molienda

Lo que puede interpretar de la Figura 4. 13 es que durante todo el proceso de molienda predomina la fractura de las partículas más grandes, aumentando la proporción de partículas más pequeñas de tal manera que a las 48 horas de molienda el 70% de las partículas encontradas en la mezcla tienen una granulometría entre 2nm y 8 nm. Esto provoca un afinamiento significativo del polvo y una mejor distribución de las partículas.

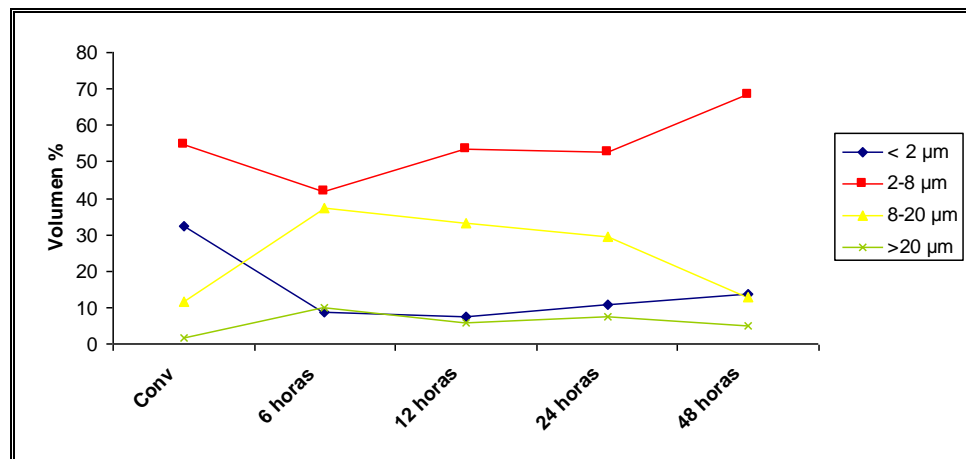


Figura 4. 14. Evolución de los procesos de fractura y soldadura mediante análisis de partículas del polvo M2-OP procesado por MM a distintos tiempos de molienda

Esta evolución temporal de lo ocurrido en las partículas de polvo también debería quedar reflejada en la microestructura de las partículas de polvo, aunque en ésta además se pueden clasificar las etapas más allá de la soldadura y fractura que se habían distinguido hasta ahora.

b) Microestructura de las partículas de polvo

Las fotos de que se exponen en la Figura 4. 15 muestran la microestructura de las partículas de polvo sometidas a moliendas de diferente duración. En la evolución de estas partículas, se puede ver que, a diferencia de lo que se producía en la serie de velocidad, las partículas de polvo tiende a ser cada vez mas pequeñas con el paso del tiempo de molienda, casi todas las imagen concuerdan con los procesos de fractura mostrados por el analizador de partículas, sin embargo, la Figura 4. 15.b muestra un proceso de soldadura, lo cual no es acorde con los datos reportados por el analizador de partículas. Lo que ha podido ocurrir es que desde las 6 horas de molienda hasta las 12 horas se hayan producido procesos de soldadura que hayan terminado en fractura de estas partículas reflejando ese aumento de partículas más pequeñas en el Mastersizer.

La Figura 4. 16 muestra de manera gráfica lo sucedido durante la molienda, esta figura va a servir de apoyo para explicar lo ocurrido a diferentes tiempos de molienda.

A las 6 horas de molienda lo que se puede ver en la Figura 4. 15.a) es que las partículas más dúctiles se han deformado mientras que las más frágiles se han fragmentado adhiriéndose en el borde de las partículas de acero.

Cuando el tiempo de molienda alcanza las 12 horas, lo que se puede observar en la foto b) de la Figura 4. 15 es una unión de las partículas cerámicas con las metálicas tras haber disminuido su tamaño de partícula durante las 6 primeras horas de molienda.

A las 24 horas de molienda parece que se ha producido un mecanismo de fractura de las partículas formadas por soldadura, y para finalizar lo que se muestra en la Figura 4. 15.d) es el estado final de las partículas a las 48 horas de molienda, en las que se muestra una estructura más homogénea ya donde es difícil diferenciar unas fases de otras.

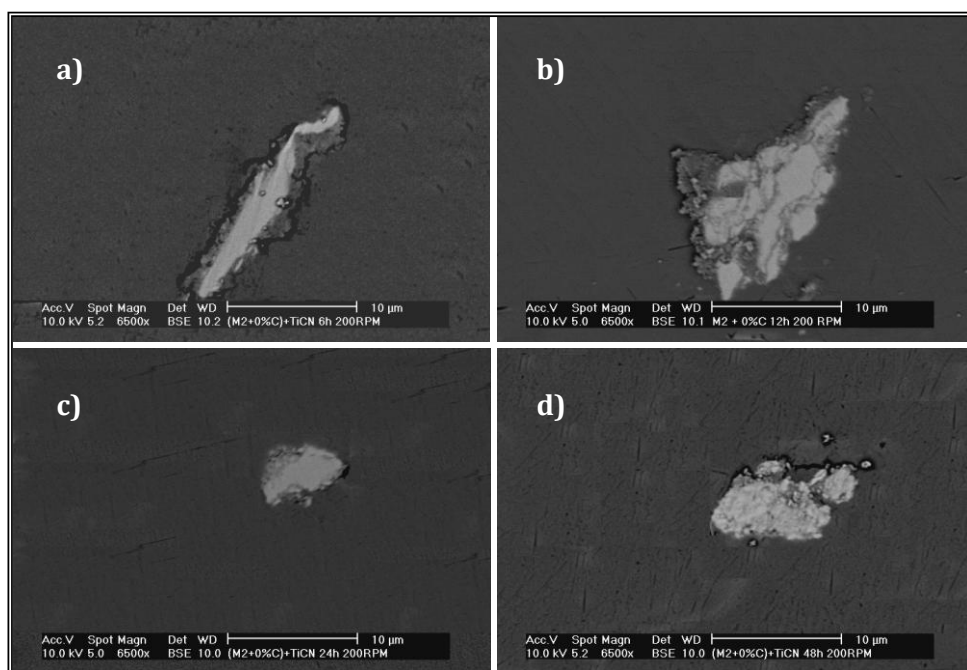


Figura 4. 15. Microestructura de las partículas de polvo M-0P molidas a diferentes tiempos de molienda le

a) 6 horas b) 12 horas c) 24 horas d) 48 horas

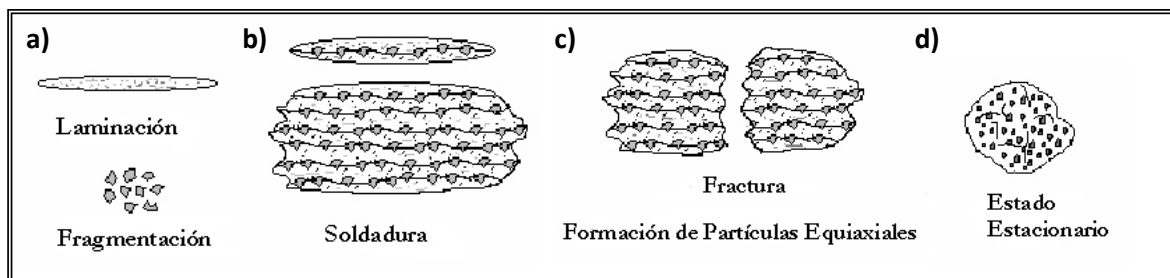


Figura 4. 16. Efectos producidos en las partículas de polvo en la serie temporal de molienda.

a) 6 horas b) 12 horas c) 24 horas d) 48 horas

Los cambios producidos en las partículas de polvo se ven plasmados en la microestructura de las piezas tras la sinterización de las probetas.

c) Microestructura de las piezas sinterizadas

La microestructura de las piezas obtenidas se muestra en la Figura 4. 17, se ve como los cambios en la microestructura van en la línea de lo explicado anteriormente mediante el análisis de partícula y la microestructura de las partículas de del mismo.

La microestructura se ha afinado progresivamente con el tiempo de molienda debido a la fractura de las partículas. Esto ha provocado que la homogeneización de la microestructura, puesto que las

partículas cerámicas han conseguido una mejor dispersión dentro de la matriz metálica debido a esta disminución de la granulometría y a la interacción con la fase metálica.

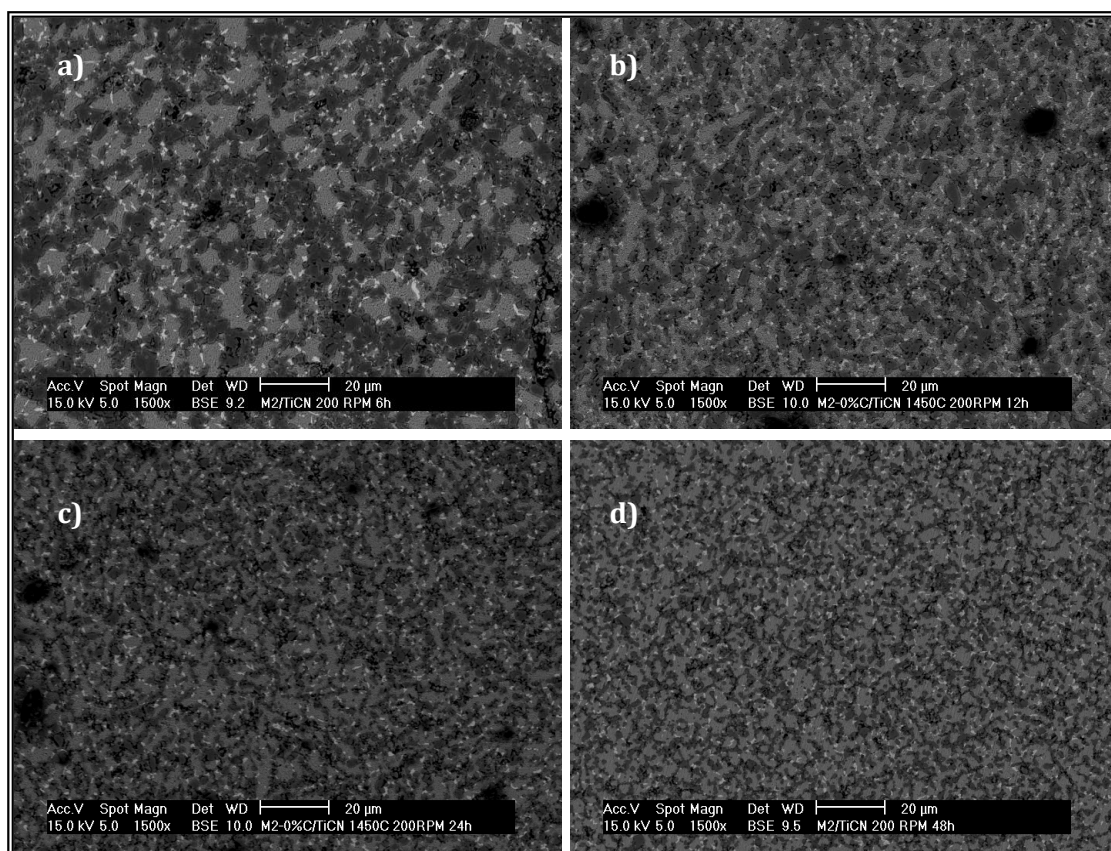


Figura 4. 17 Microestructura de las probetas sinterizadas del polvo M2-0P sometidas a tiempos de molienda de a) 6 horas b) 12 horas c) 24 horas d) 48 horas

Sin embargo, al igual que ocurría en la serie de velocidad analizada anteriormente, las microestructuras de las probetas sinterizadas del polvo M2-0P sometidas a tiempos de molienda de 6 horas, 12 horas y 24 horas muestran claramente porosidad en su superficie.

Estos poros pueden ser debidos cambios de composición del polvo durante la molienda y a la baja compresibilidad, como ocurría en el caso de la velocidad. Como en esta serie de molienda el proceso predominante es la fractura progresiva de las partículas, se obtienen partículas más pequeñas con mayor área específica, lo que facilita los procesos de reacción del polvo de la molienda con los elementos colindantes.

d) Contenido de O, C y N de las muestras

La Figura 4. 18 muestra los resultados obtenidos mediante el análisis de composición de las muestras de polvo. Lo que esta figura exhibe es que durante el proceso de molienda se ha producido una descarburización del polvo, y un aumento significativo de la cantidad de oxígeno en el polvo.

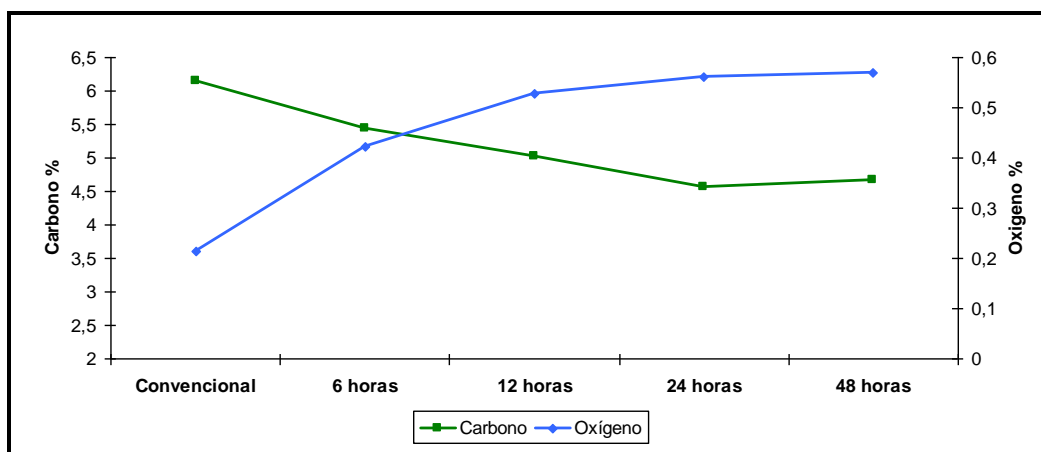


Figura 4. 18. Contenido en carbono del polvo M2-OP sometido diferentes tiempos de molienda

Esta disminución de carbono podría explicarse mediante la reacción de este con parte del oxígeno contenido en la mezcla, formando Co y CO_2 , que serán evacuados en forma de gas. Mientras que el aumento de oxígeno en el polvo puede ser explicado por la formación de compuestos del O con el Fe contenido en el acero. La formación de óxidos en el polvo podría afectar a la mojabilidad del binomio matriz refuerzo, lo que explicaría la formación de poros en las microestructuras debido a una sinterización ineficiente.

Otro factor que también afecta a la sinterización es la creación o desaparición de fases en la molienda también provoca un cambio en las propiedades del polvo compuesto afectando a las condiciones de sinterización. Viendo la Figura 4. 19, se puede comprobar que a partir de la molienda de 6 horas, la fase austenítica desaparece del difractograma, lo que influirá en las propiedades finales.

e) Difracción de rayos X

El difractograma de la Figura 4. 19, obtenido mediante difracción de rayos X, muestra el efecto de del tiempo de molienda sobre la estructura cristalina del polvo.

Lo que se observa en el difractograma, es que al aumentar el tiempo de molienda disminuyen la intensidad de los picos y se hacen cada vez más anchos como ocurría en el caso anterior (análisis del efecto de la velocidad de molienda) lo que provoca una amorfización progresiva del polvo. Este fenómeno es producido por el afinamiento de la microestructura durante la molienda, lo cual provoca una ruptura de las partículas cristalinas del polvo, provocando una disminución del tamaño de dominio cristalino y un aumento de las microdeformaciones.

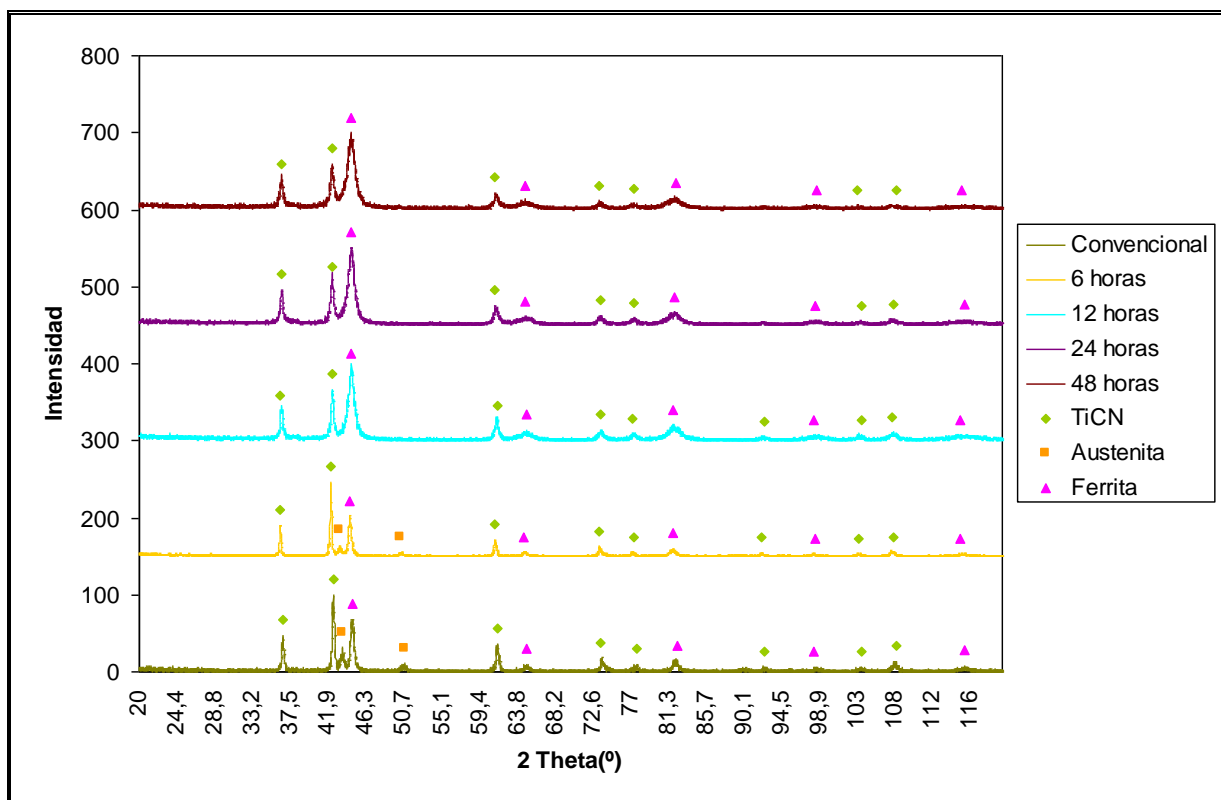


Figura 4. 19. Difractograma del polvo M2-OP molido a diferentes tiempos

Se puede ver como la molienda de 6 horas no sigue esta tendencia, su tamaño de dominio cristalino es mayor que el de la molienda convencional, y sus microdeformaciones menores, esto es debido al equilibrio producido entre deformación y recuperación debido a la temperatura obtenida dentro de la molienda, como se ha explicado en caso de la velocidad.

Tabla 4. 4. TDC y ϵ del refuerzo de TiCN sometido a tiempos de molienda de 6h, 12h, 24h y 48 h

TiCN	2 θ	β	TDC(nm)	Microdeformaciones
Convencional	42,41	0,33	37	0,354%
6 horas	42,19	0,20	85	0,196%
12 horas	42,36	0,36	33	0,389%
24 horas	42,36	0,35	34	0,378%
48 horas	42,29	0,41	28	0,449%

Tabla 4. 5. TDC y ϵ de la matriz ferrítica sometida a tiempos de molienda de 6h, 12h, 24h y 48 h

Ferrita	2 θ	β	TDC(nm)	Microdeformaciones
Convencional	44,58	0,42	27	0,434%
6 horas	44,35	0,36	33	0,370%
12 horas	44,67	0,79	12	0,832%
24 horas	44,59	0,78	13	0,823%
48 horas	44,44	0,97	9	1,031%

Otro fenómeno que aparece en esta serie de molienda es la desaparición de la austenita a partir de de las 6 horas de molienda, al igual que ocurría a partir de las 300 rpm en el caso de la serie de velocidad. La explicación sería la misma, las condiciones energéticas de molienda han propiciado la salida de los elementos que estabilizaban la fase γ , como es el carbón, y han favorecido la

introducción de los aleantes alfégenos dentro de la red de la austenita, lo que ha provocado la transformación de austenita en ferrita.

Este aumento de la amorfización del polvo y la eliminación de la fase austenítica parecen afectar a las propiedades de dureza de las piezas finales.

f) Dureza y densidad de las muestras sinterizadas

En la Figura 4. 20 se puede ver como efectivamente la disminución de la dureza de las piezas coincide con la desaparición de la fase austenítica y la formación de óxidos en el polvo.

La dureza de los materiales compuestos depende de la naturaleza de las fases presentes y de la buena interacción química entre ellas, como ya hemos comentado. Si se modifica alguna de estas fases también lo hará la dureza, puesto que la austenita es más dura que la ferrita en la que se transforma, este fenómeno provocará la disminución de la dureza.

Además la interacción de las fases parece estar ligada a la aparición de óxidos en el polvo, que podrían disminuir la mojabilidad de las fases, promoviendo la porosidad. Otro factor que ha podido influir en la pérdida de dureza es la descarburización del polvo, esto podría inhibir la formación de carburos por lo que estas fases tan duras se perderían.

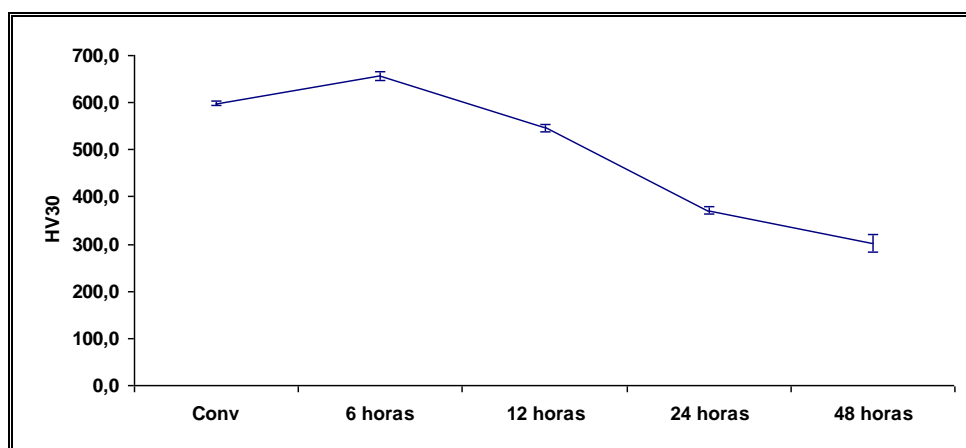


Figura 4. 20. Dureza de las probetas sinterizadas de la mezcla de polvo M2-0P molida a distintos tiempos.

Inevitablemente la porosidad de las piezas afecta a su dureza, pero lo que podemos ver en la Figura 4. 21, es que la densidad relativa de las piezas sinterizadas a partir de las 12 horas de molienda aumenta, lo que supone una disminución en la porosidad de la pieza, sin embargo la dureza en estos puntos disminuye, esto no resulta congruente con lo visto hasta ahora.

La explicación a este hecho se podría encontrar analizando que ha ocurrido en la etapa de compactación de las piezas en verde para ver si hay alguna relación entre estos sucesos.

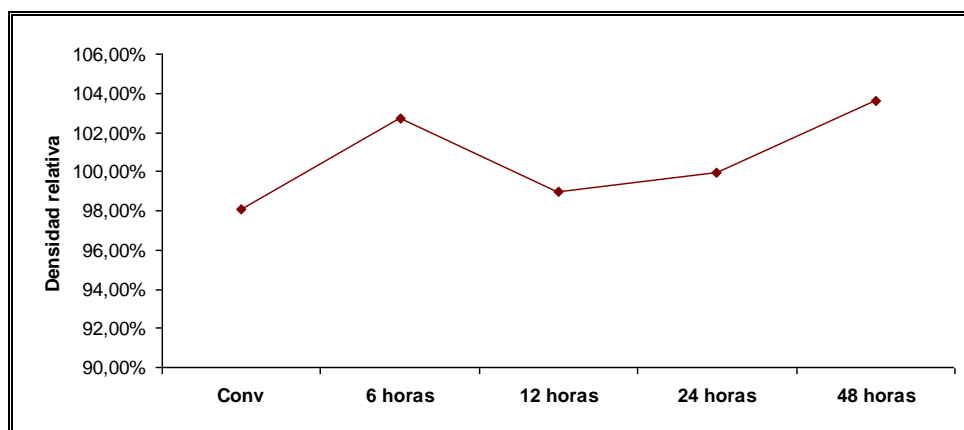


Figura 4. 21. Densidad relativa de las probetas sinterizadas de la mezcla M2-OP molida a distintos tiempos

Otra anomalía que se puede observar, es que algunas piezas (6 horas y 12 horas) están muy cerca del 100% de la densidad relativa o la superan, pesar de que las microestructura vistas en la Figura 4.17 mostraban porosidad. Al parecer valor de la densidad relativa esta siendo afectada por la formación de elementos más pesados como carburos y óxidos formados durante la molienda.

g) Densidad de las piezas en verde

Si analizamos la Figura 4. 22, se ve que efectivamente la tendencia de la gráfica es muy parecida a la de la Figura 4. 21(Densidad de las piezas sinterizadas). Lo que normalmente ocurre en este tipo de molienda es que los tiempos prolongados de molienda suponen que el polvo se afine y se endurezca, lo cual es malo para la compresibilidad. Sin embargo a partir de las 12 horas de molienda se produce un pequeño aumento de la compresibilidad de las piezas.

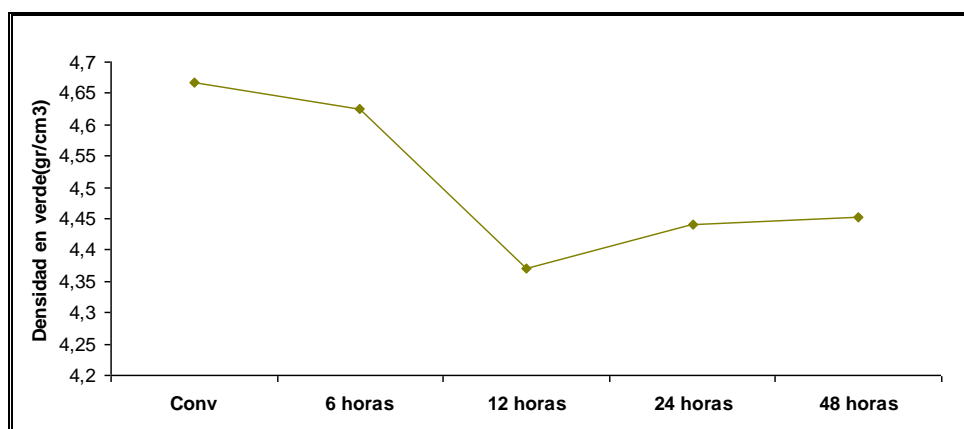


Figura 4. 22. Densidad de las piezas en verde de la serie de molienda producida a diferentes tiempos.

Esto puede ser debido a que las intensas etapas de fractura y la homogeneización de las partículas de polvo en las etapas finales, podrían producir una mejor recolocación de las partículas durante la compactación que permitieran aumentar la densidad en verde y con ello la densidad relativa de las piezas. Este efecto disminuiría la porosidad de las piezas tal y como se muestra en la Figura 4. 21.

Sin embargo, este hecho no proporciona una mejora de la dureza de las piezas, probablemente debido a que aunque los huecos entre partícula y partícula sean menores, la mojabilidad entre las

fases sigue estando resentida la formación de óxidos lo que impide una buena unión que hagan de la pieza una estructura robusta. Aún así, si miramos la dureza de la pieza sinterizada para la molienda de 48 horas (Figura 4. 20) si se puede ver un cierto efecto paliativo en la disminución de la dureza, seguramente debido a este fenómeno.

Una vez analizados los resultados obtenidos de la serie de molienda de tiempo, concluimos que la pieza que mejores propiedades presenta es la sometida a molienda mecánica durante 6 horas, si además tenemos en cuenta que en la serie de velocidad de molienda analizada en el epígrafe anterior mostraba que la velocidad óptima era 200 rpm, obtenemos que la parametrización óptima para el resto de moliendas sería de 6 horas a 200 rpm. Por ello para analizar el efecto de la influencia del carbono sobre las propiedades de estos materiales, vamos a fijar estos parámetros de molienda.

4.3 INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE CARBONO

Para realizar este análisis del porcentaje de carbono se ha procesado las moliendas de los polvos M2-0P, M2-0.5P y M2-1P molidos durante 6 horas en atmósfera de argón a 200 rpm con una relación bolas:polvo 10:1 . Las probetas se han sinterizado a 1450° durante 2 horas en el horno de alto vacío.

Con el objetivo de obtener una comparativa con la molienda convencional, se han analizado también muestras de los polvos M2-0P, M2-0.5P y M2-1P molidas 4 horas en la mezcladora Túrbula. Estas probetas se han sinterizado a 1400°C durante 2 horas.

Mediante el análisis de estos polvos compuestos obtenidos y de las piezas sinterizadas se han obtenidos los resultados que se muestran a continuación.

a) Distribución del tamaño de partícula

Tal y como se muestra en la Figura 4. 23 la adición a la mezcla de diferentes cantidades de grafito, afecta levemente al tamaño de partícula de polvo, se puede visualizar una pequeña disminución en el tamaño de partícula a medida que aumenta la cantidad de grafito.

Se podría pensar que el carbono ejerce como lubricante sólido y actúa inhibiendo los procesos de soldadura y promoviendo la fractura de las partículas.

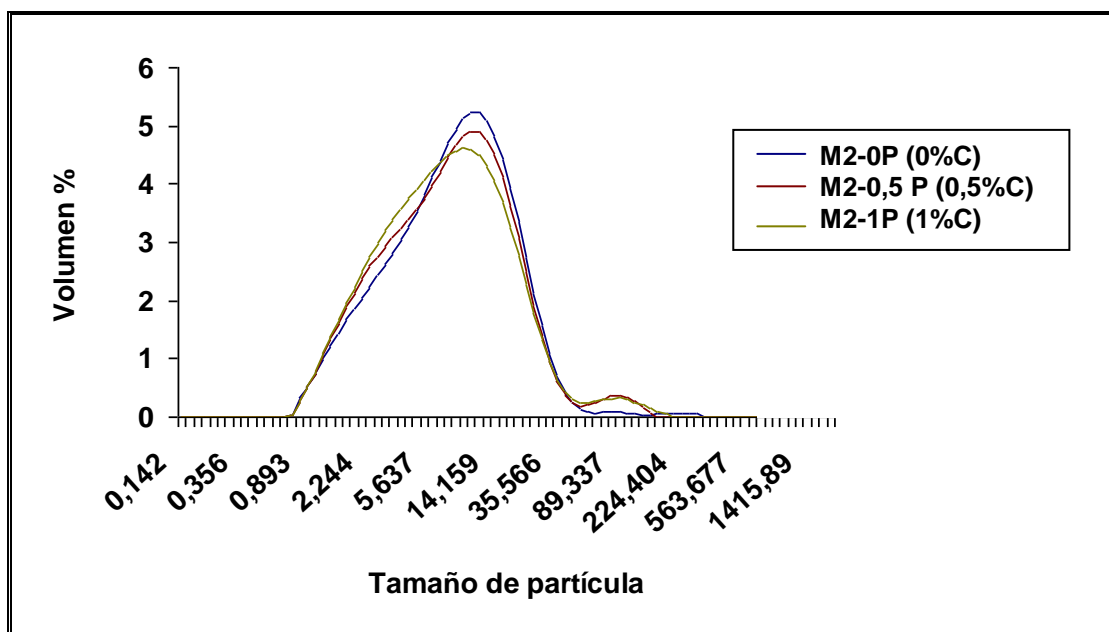


Figura 4. 23. Tamaño de partícula del polvo de TiCN-M2 con diferentes porcentajes de carbono.

b) Densidad de las piezas en verde

El hecho de que el grafito disminuya la granulometría del polvo sin endurecerlo, puesto que las tres moliendas se realizaron bajo las mismas condiciones energéticas, provoca que la densidad de las piezas en verde de las piezas también aumente, como se puede ver en la Figura 4. 24.

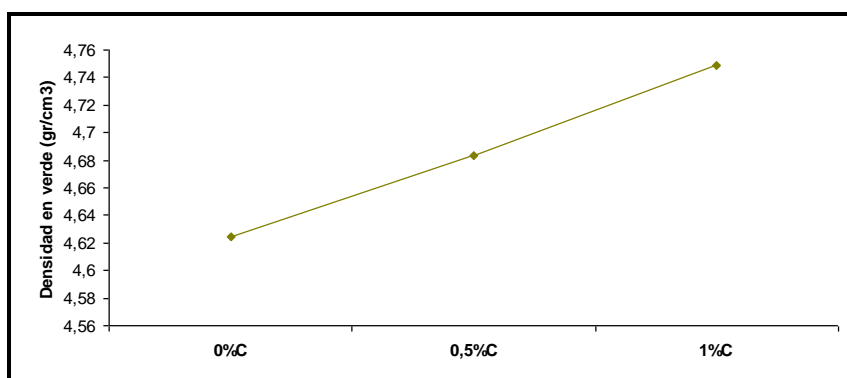


Figura 4. 24. Densidad en verde de las probetas de M2-0P (0%C), M2-0,5P (0,5%C) y M2-1P (1%C)

Sin embargo, la microestructura, mostrada en la Figura 4. 26 no es consistente con los resultados del analizador de partículas, como la densidad en verde, puesto que no muestra un afinamiento de la estructura con la adición de grafito al polvo.

c) Microestructura de las piezas sinterizadas

En la Figura 4. 26 podemos ver como las partículas de TiCN de la pieza realizada con adición del 1%C son mucho mayores que las de la pieza con contenido adicional 0%C de grafito, por lo que esta transformación ha tenido que surgir durante la etapa de sinterización.

Lo que ha podido ocurrir es que durante la sinterización se haya producido un engrosamiento de las partículas de TiCN, estudios realizados sobre este tipo de cermetes, apuntan que el aumento del ratio C/N puede provocar una engrosamiento de las de TiCN¹⁰⁶, si nos fijamos bien en la Figura 4. 25 se puede ver como la microestructura de la pieza con contenido 1% de carbono si parece que las partículas de TiCN se hayan fracturado durante el proceso de molienda, luego esta teoría tendría sentido.

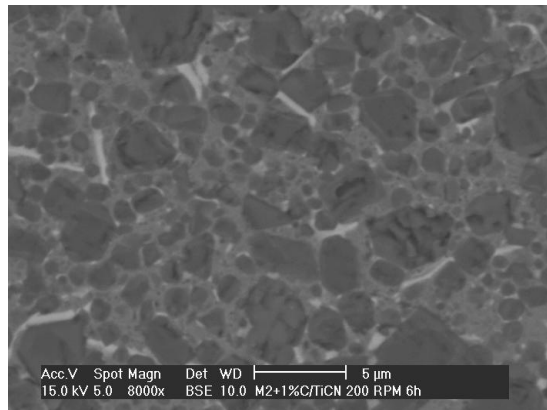


Figura 4. 25. Ampliación de la microestructura de la pieza procesada mediante el polvo M2-1P (1%C)

En este estudio experimental no se ha medido el ratio C/N del TiCN por lo que no tenemos la posibilidad de corroborar si verdaderamente es este ratio el que produce estos efectos durante la sinterización.

Otro fenómeno que podemos observar es la homogeneización de la pieza de la imagen Figura 4. 26.c, se podría pensar esto es lógico debido a que el aumento de carbono en el material redonda en una mayor formación de fase líquida permitiendo la dispersión del cerámico, pero hay que tener en cuenta un dato más. Si miramos la Figura 4. 30 encontramos que el contenido de oxígeno de la pieza con un 1%C es mucho menor que el de las piezas con 0.5%C y 0%C, parece ser que la formación de óxidos en las diferentes muestras de polvo han podido afectar a la mojabilidad de las piezas impidiendo la dispersión del refuerzo en la matriz.

Otro hecho que parece manifestarse en la pieza Figura 4. 26.a es la aparición de poros en la microestructura. Este fenómeno parece ir ligado a la mojabilidad de las fases y la compactación de las piezas en verde. Aunque aparentemente solo la pieza con contenido de grafito añadido 0%C presenta porosidad, si nos fijamos en la densidad de las piezas sinterizadas (Figura 4. 33) vemos que la pieza con contenido de grafito de 0.5% presenta la densidad más baja de todas, por lo que aunque en esta imagen no se muestre la porosidad de la pieza queda probada su existencia. Este resultado es coherente con la teoría de que la formación de óxidos en el polvo disminuye la mojabilidad de las fases.

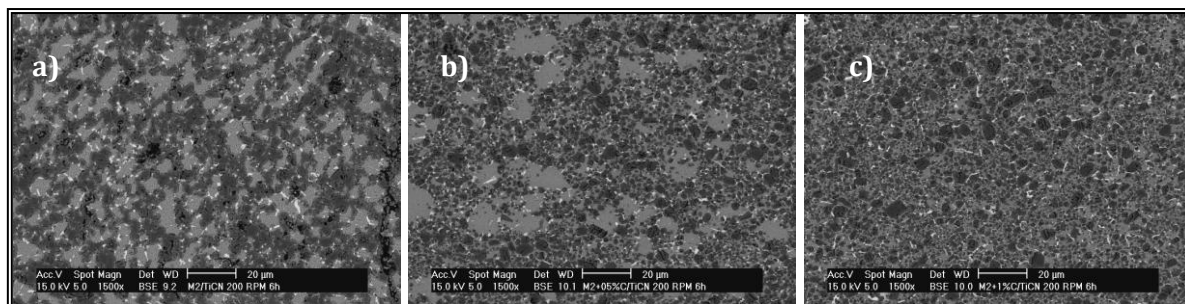


Figura 4. 26 Microestructura las muestras sinterizadas con diferentes porcentajes de grafito añadido procesadas mediante molienda mecánica. a) M2-0P (0%C) b) M2-0.5P (0.5%C) c) M2-1P (1%C)

Si comparamos la microestructuras de las piezas obtenidas mediante molienda convencional (Figura 4. 27), y las obtenidas mediante molienda mecánica, se puede observar que no aparece en ningún momento porosidad en las piezas obtenidas mediante molienda convencional, seguramente debido a que el contenido de oxígeno en el polvo es muy bajo (Figura 4. 29) y la probabilidad de formar óxidos es mínima.

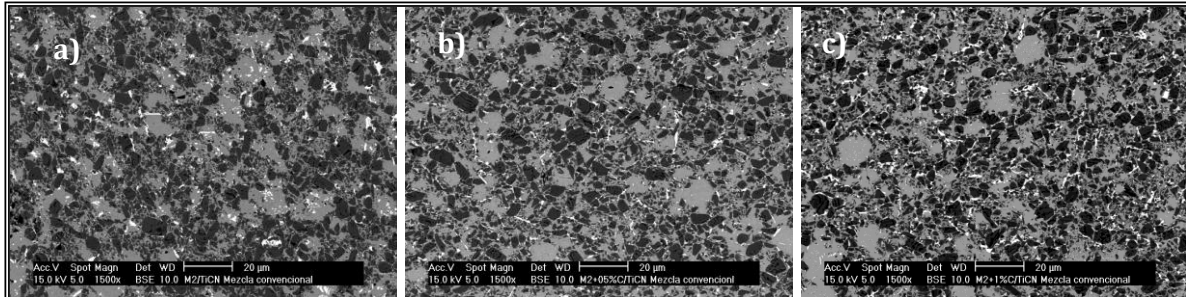


Figura 4. 27. Microestructura las muestras sinterizadas con diferentes porcentajes de grafito añadido procesadas mediante molienda convencional. a) M2-0P (0%C) b) M2-0.5P (0%C) c) M2-1P (1%C)

También observamos que las partículas de refuerzo cerámico encontradas son mucho más grandes y la dispersión peor en este tipo de molienda. Por ultimo, la formación de carburos en las piezas realizadas mediante molienda mecánica parece tener un mayor contenido de carburos, esto podría explicarse por el mayor contenido de carbono el polvo de molienda convencional (Figura 4. 28), puesto que no se ha producido una descarburización como en el caso de los polvos procesados mediante molienda mecánica. O también porque los elementos de aleación durante la molienda mecánica formen solución sólida en el Fe o en TiCN.

Por lo tanto, parece ser que tanto la homogeneización de la microestructura como la formación de poros en la misma están muy relacionadas tanto con el cambio de composición de los polvos finales.

d) Contenido de O y C de las muestras

El cambio de composición del polvo queda patente en la Figura 4. 28 y Figura 4. 29, en estas figuras se puede observar el cambio producido durante 6h de molienda mecánica respecto a la molienda convencional. La Figura 4. 28 refleja la descarburización producida durante este tipo de moliendas por la gasificación del C al reaccionar con otros elementos de la mezcla, como el O.

El contenido de oxígeno mostrado en la Figura 4. 29, muestra que la oxidación producida durante la etapa de molienda es mucho mas intensa en los procesos de molienda mecánica que en los de molienda convencional, esto puede ser debido a la interacción del oxígeno con el hierro contenido en la matriz propiciado por el aumento de el área específica de las partículas y las condiciones de alta energía dentro de la vasija.

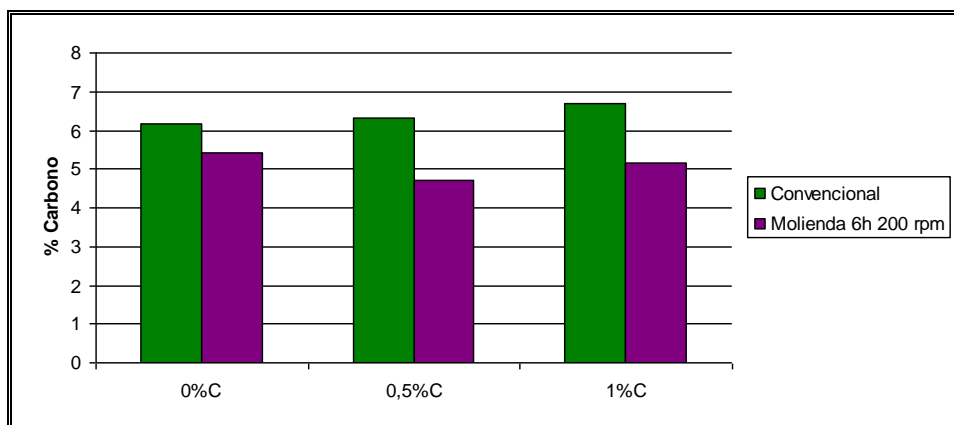


Figura 4. 28. Contenido de carbono de los polvos M2-0P, M2-0.5P y M2-1P procesados por MM y molienda convencional

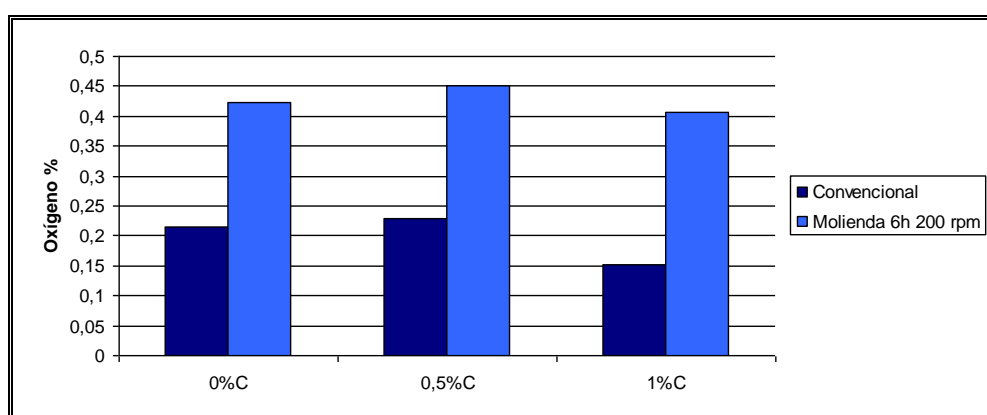


Figura 4. 29. Contenido de oxígeno de los polvos M2-0P, M2-0.5P y M2-1P procesados por MM y molienda convencional

En la Figura 4. 30 se puede ver la evolución del contenido de C y O de las diferentes composiciones de polvo tras la molienda. Curiosamente, el contenido de carbono neto de la pieza no aumenta con el aumento de grafito añadido al polvo. Esto es debido a los cambios de composición del polvo durante el proceso de molienda mecánica.

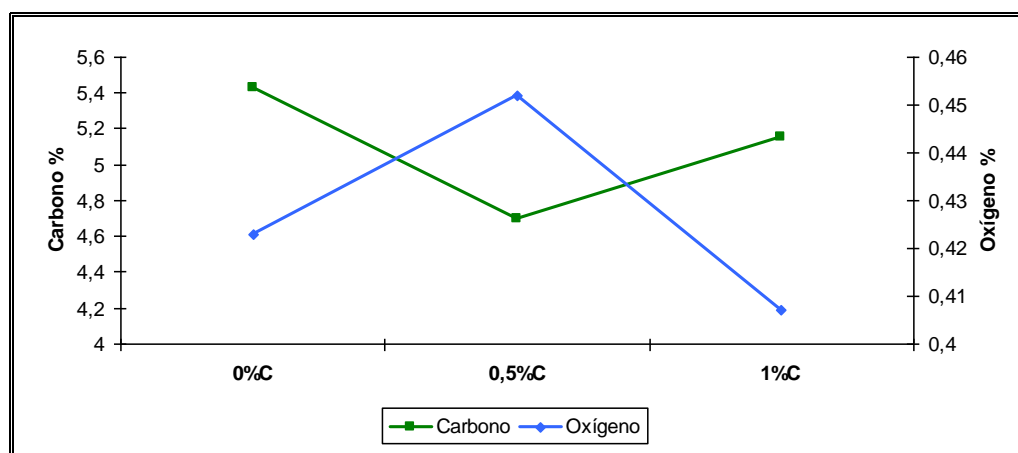


Figura 4. 30. Contenidos de carbono y oxígeno de las diferentes composiciones de carbono de las muestras procesadas por MM



Los cambios de composición durante la molienda son complejos y difíciles de explicar, una posible explicación de los que ha podido ocurrir en la molienda de 1%C es que la cantidad de grafito ha sido suficiente para activar la molienda, reaccionando con los óxidos formados en las superficies de las partículas de acero. Este proceso ha dado lugar a la desgasificación del oxígeno contenido en el polvo que afectaba a las condiciones de mojabilidad de la misma, otros estudios realizados sobre molienda mecánica en cermets base carbonitruro apoyan esta teoría¹⁰⁶.

e) Difracción de rayos X

En el difractograma de Figura 4. 31 podemos ver los efectos sobre las fases del polvo molido con diferentes cantidades de carbono. Lo que se puede ver es que al aumentar el grafito añadido al polvo desaparece la fase austenítica de los polvos M2-0.5P y M2-1P. Normalmente la molienda de 6 horas a 200 rpm conserva la fase austenítica, una posible explicación es que la disminución del carbono neto a pesar del aumento de contenido de grafito se haya debido a la difusión fuera de la red de la austenita lo que ha facilitado la transformación de esta estructura cristalina en ferrita, al igual que ha ocurrido en el resto de series de molienda analizadas hasta ahora. Este hecho también parece promover también un cierto ensanchamiento de los picos ferríticos, tal vez debido a que la introducción de los elementos de aleación alógenos dentro de la red de la austenita, para provocar la transformación, hayan distorsionado en parte la red cristalina, promoviendo el aumento de defectos y tensiones internas, y por tanto ensanchando los picos y disminuyendo en TDC.

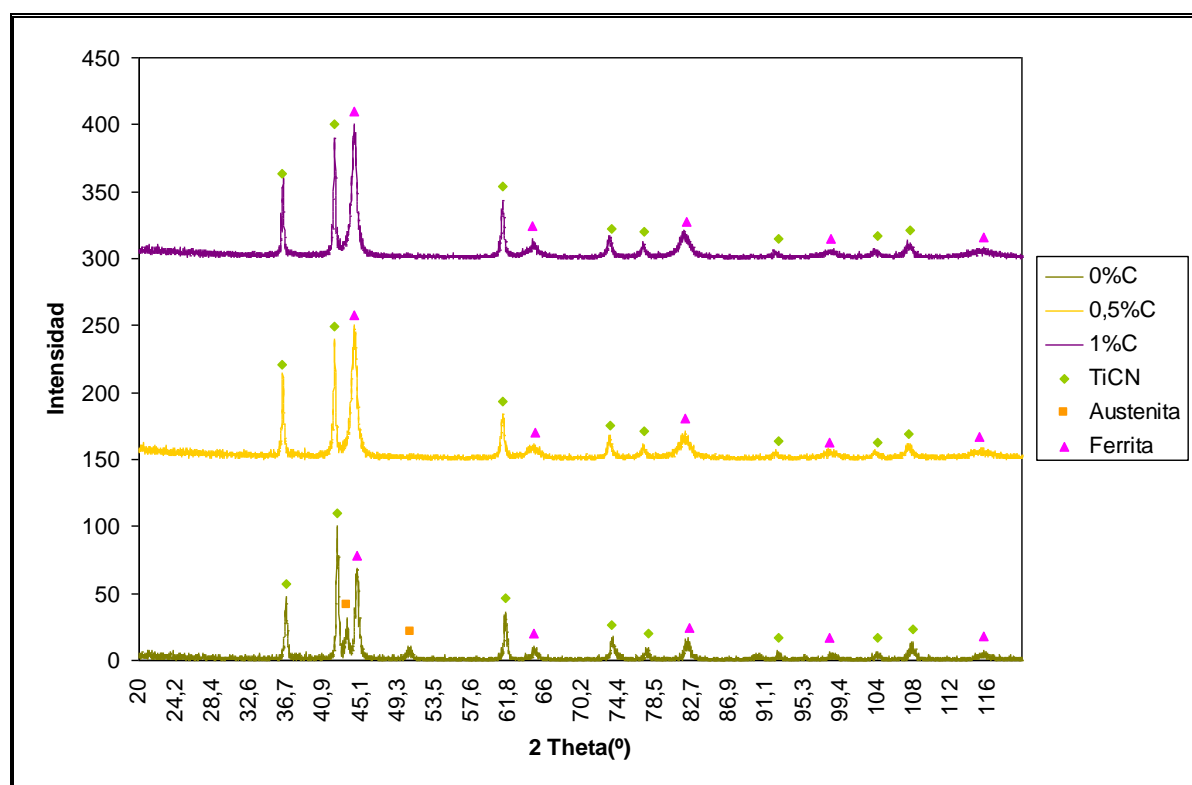


Figura 4. 31. Difractograma de los polvos de M2-0P (0%C), M2-0.5P (0.5%C) y M2-1P (1%C) tras 6 horas de molienda mecánica.

Tanto las deformaciones como el TDC parecen incrementar y disminuir en función del contenido neto de carbono contenido en el polvo.

Tabla 4. 6. TDC y ϵ de la matriz ferrítica del polvo compuesto con diferentes contenidos de grafito

Ferrita	2θ	β	TDC(nm)	Microdeformaciones
0%C	44,35	0,36	33	0,370%
0,5%C	44,36	0,68	15	0,720%
1%C	44,4	0,61	17	0,643%

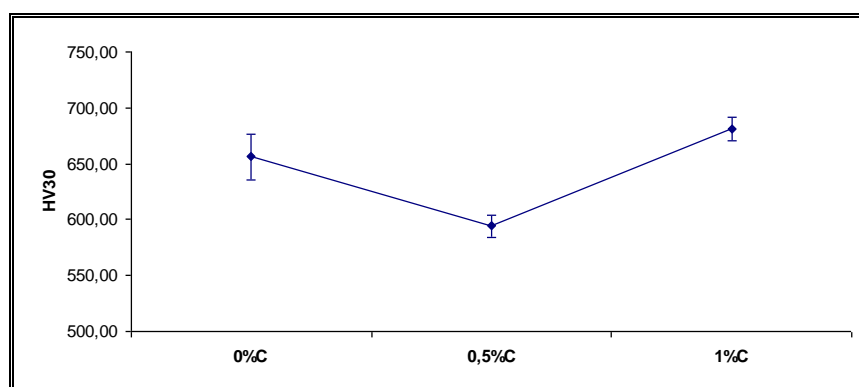
Tabla 4. 7. TDC y ϵ del refuerzo de TiCN del polvo compuesto con diferentes contenidos de grafito

TiCN	2θ	β	TDC(nm)	Microdeformaciones
0%C	42,19	0,20	85	0,196%
0,5%C	42,14	0,24	60	0,243%
1%C	42,13	0,23	65	0,235%

La eliminación de la fase austenítica de las moliendas con mayor adición de grafito, podría afectar a las propiedades de dureza de las piezas finales.

f) Densidad y dureza de las piezas sinterizadas

En la Figura 4. 32 se ve la evolución de la dureza para las tres piezas procesadas con diferente cantidad de grafito adicionado. Lo que se muestra es una disminución considerable de la dureza de la pieza de 0.5%C, esto era lo esperado según las premisas asumidas a lo largo del epígrafe. Puesto que la desaparición de la austenita, la posible formación de óxidos por el alto contenido de O encontrado en el polvo y la descarburización tan señalada en el polvo que inhibe la formación de carburos, presagiaba la disminución de dureza en esta pieza.


Figura 4. 32. Dureza HV30 de las muestras sinterizadas de polvos con diferentes contenidos de grafito

Por otra parte, la señalada disminución de oxígeno en la pieza que podría haber mejorado la mojabilidad de las fases, unida a la mejor dispersión del cerámico en la matriz y la desaparición de la porosidad de la pieza parecen haber desembocado en un aumento de la dureza de la pieza de 1% C.

La densidad de las piezas sinterizadas (Figura 4. 33) sigue una tendencia similar a la de la dureza, el único dato discordante que podemos encontrar es que la densidad relativa de la pieza de 1%C es menor que la 0%C, sin embargo, su dureza es mejor. La explicación a este podría estar en que la unión refuerzo matriz es más fuerte en la piezas de 1%C debido a una mejor mojabilidad en la etapa de sinterización, por lo que aunque ésta sea menos densa, reporta mejores propiedades.

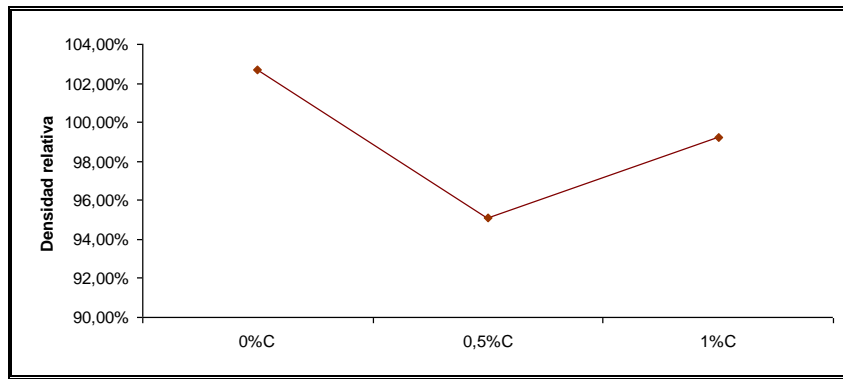


Figura 4. 33. Densidad relativa de las muestras sinterizadas de polvos con diferentes contenidos de grafito

Conocidos ya la influencia de la velocidad, el tiempo y el contenido de carbono en la molienda mecánica, la parametrización óptima obtenida de estos resultados sería de 200 rpm de velocidad de durante un tiempo de 6 horas y un contenido adicional de grafito respecto al polvo inicial de un 1%C. Para culminar esta parametrización, vamos a investigar el efecto del polietilenglicol sobre la molienda.

4.4 INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE PEG

Para el análisis de el efecto del polietilenglicol sobre las propiedades finales de los cermets, se ha decido usar 2 tipos de polvos, el M2-0P, que contiene el este ligante orgánico en un 2% en peso, y el M2-0 sin ningún contenido de polietileno glicol, con la finalidad de poder compararlo. Se han elegido las condiciones de molienda más severas para poder apreciar mejor el efecto de este polímero.

Ambas muestras de polvo compuesto se han molido a 400 rpm, en atmósfera de argón durante 6 horas de molienda con una relación bolas:polvo 10:1. Las muestras han sido sinterizadas a 1450° durante 2 horas.

a) Distribución de tamaño de partículas

El polietilenglicol es un polímero cuya finalidad es crear una cierta interacción entre las partículas de polvo para equilibrar los procesos típicos de molienda dentro de la vasija, por lo que en principio lo lógico sería que el tamaño de partícula de la molienda a 400 rpm con PEG sería mayor que la molienda a 400 rpm sin PEG.

Pero si observamos la Figura 4. 34 vemos que no ocurre esto, si no que las partículas cuya molienda fue realizada con PEG tiene mayores fracciones de partículas más pequeñas que el la molienda efectuada en las mismas condiciones sin PEG. En diferentes estudios se ha visto que la cantidad adición de polietilenglicol dentro de unos límites conlleva a la disminución del tamaño de partícula^{92, 86}, esta disminución influye en el tamaño de partícula tanto de cerámicos como de metales más dúctiles como el Mg o el Al por separado.

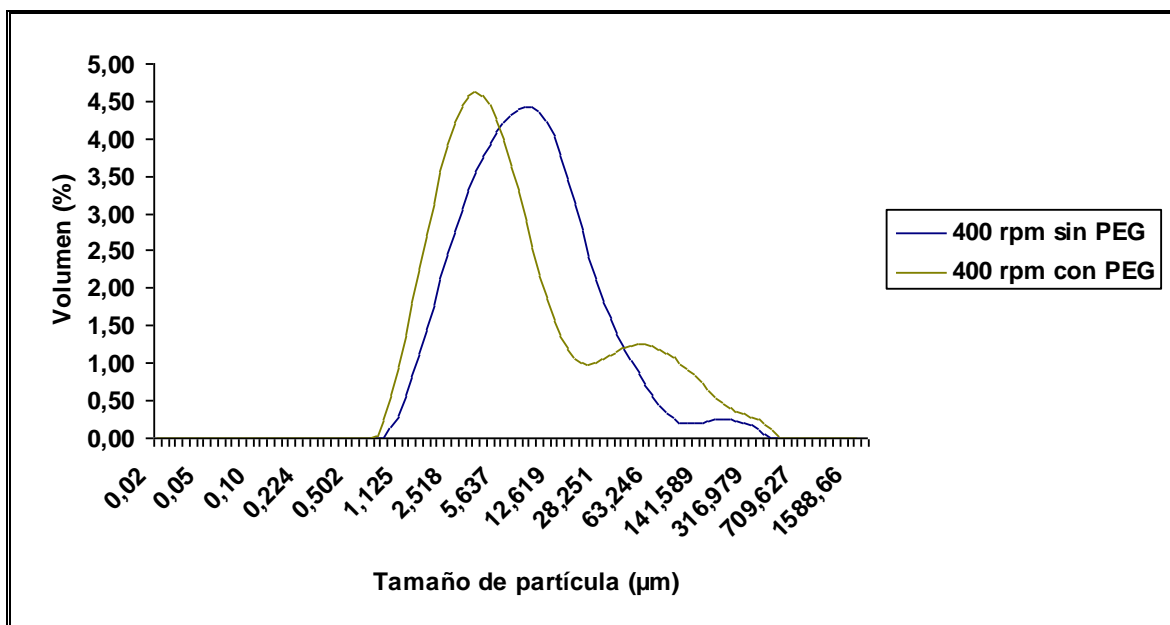


Figura 4. 34. Tamaño de partícula molienda a 400 rpm durante 6h con PEG y sin PEG

La disminución del tamaño de partícula se debe a que el PEG, al interactuar entre las diferentes partículas inhibe los procesos de soldadura, provocando un balance más equitativo entre los procesos de soldadura y fractura, lo que conlleva la disminución de la granulometría¹⁰⁷.

b) Microestructura de las piezas sinterizadas

El afinamiento de la microestructura de la pieza molida con adición de PEG queda patente en la Figura 4. 35 , se puede observar como la microestructura b) es mucho más homogénea y que la porosidad a simple vista es menor, si nos apoyamos en la densidad relativa de estas piezas para analizar la porosidad, obtenemos que la porosidad de la pieza obtenida con el polvo M2-OP esta 5 puntos por encima que la realizada con el polvo de M2-0 (Figura 4. 36.b).

Otras investigaciones realizadas sobre estos lubricante en la compactación del TiCN-Ni-Mo₂C en frío, muestran que el PEG actúa como un lubricante aglutinante que influye en el la disposición de las partículas durante compactación, por lo tanto mejora la homogeneidad de la pieza en verde, consiguiendo con esto también una mejora de la homogeneidad de la pieza sinterizada¹⁰⁸ y aumentando con ello su densidad.

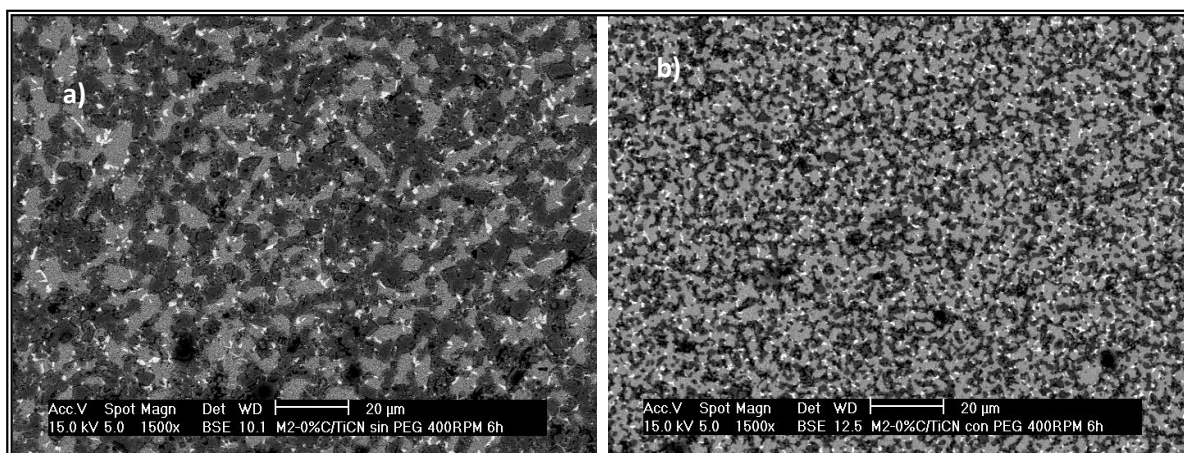


Figura 4. 35. Microestructura de las piezas sinterizadas a partir del polvo a) M2-0 b) M2-OP



c) Densidad de la pieza en verde y tras la sinterización

Otro dato que podemos apuntar de la Figura 4. 36 es que curiosamente se puede observar que la densidad de la pieza en verde sin PEG es mucho mayor que la pieza con PEG, sin embargo una vez sinterizadas ocurre lo contrario, la probeta cuya molienda contenía PEG tiene una mayor densidad relativa que la que no lo tenía. Lo que ocurre es que el polímero usado, el PEG4000 tiene una densidad mucho menor ($1,13 \text{ g/cm}^3$) que cualquiera de los compuestos usados para la obtención de la mezcla, lo cual rebaja el valor de la densidad del polvo una vez compactado.

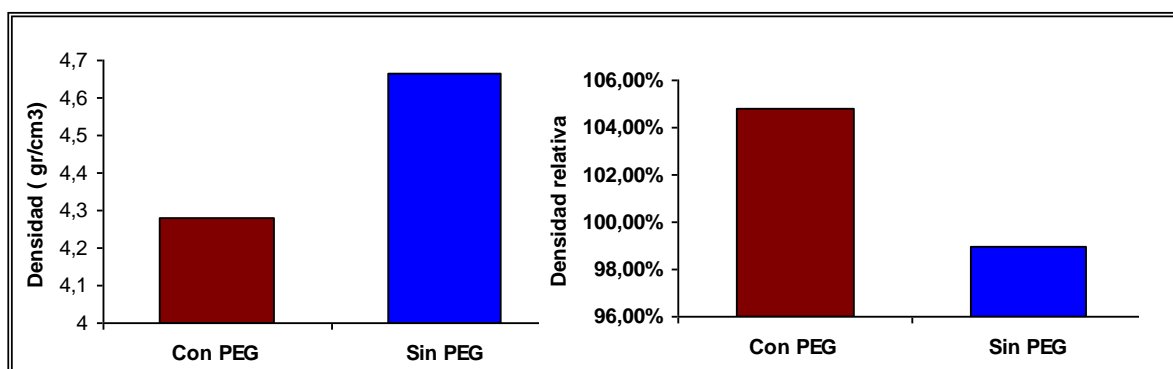


Figura 4. 36. Densidad de molienda a 400 rpm con atmósfera de Argón, con y sin PEG durante 6 horas

a) Densidad pieza en verde

b) Densidad relativa pieza sinterizada

d) Contenido de O y C de las muestras

A pesar de todas las mejoras producidas por el PEG tanto en la molienda como en la compactación, las propiedades de las piezas finales, molidas a 400 rpm, no son buenas. La dureza de ambas piezas es muy baja y la contaminación del material es muy considerable, de hecho, la pérdida de carbono producida en la molienda con PEG ha sido mayor que en la que no contenía este aditivo (Figura 4. 34) y la cantidad de oxígeno encontrada en el polvo es mayor en el caso de la molienda con PEG. Esto probablemente sea porque el PEG actúa como una fuente adicional de oxígeno, debido a su composición ($\text{C}_{2n+2}\text{H}_{4n+6}\text{O}_{n+2}$), facilitando la formación de óxidos de carbono y eliminando parte del carbono contenido en el polvo.

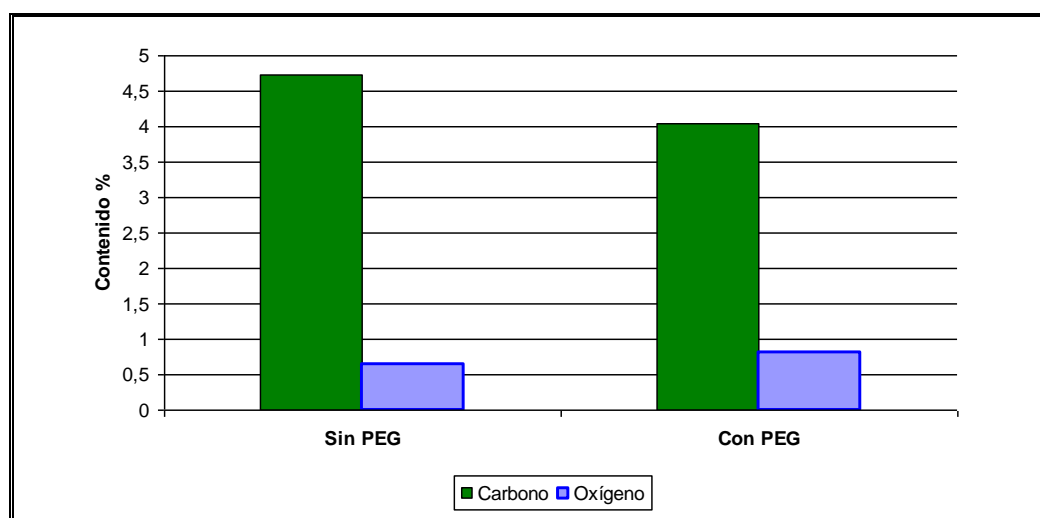


Figura 4. 37. Contenido de carbono de los polvos M2-0 y M2-0P tras la molienda

En este caso, esta cantidad extra de oxígeno en la mezcla, no tiene porque formar más óxidos con la matriz que los producidos en la mezcla de sin PEG, puesto que si nos fijamos tanto en la densidad

relativa (Figura 4. 36) como en la dureza de las piezas (Figura 4. 39), ambas mejoran con la adición de PEG, así que en principio no parece que se hayan formados óxidos con ese contenido extra de oxígeno que afecten a la mojabilidad de las fases.

e) Difracción de rayos X

La Figura 4. 38 muestra las fases cristalinas del polvo tras 6 horas de molienda a 400 rpm, tras una molienda tan energética, la fase austenítica ha desaparecido y el polvo se ha deformado considerablemente tanto para la molienda con PEG como para la de sin PEG.

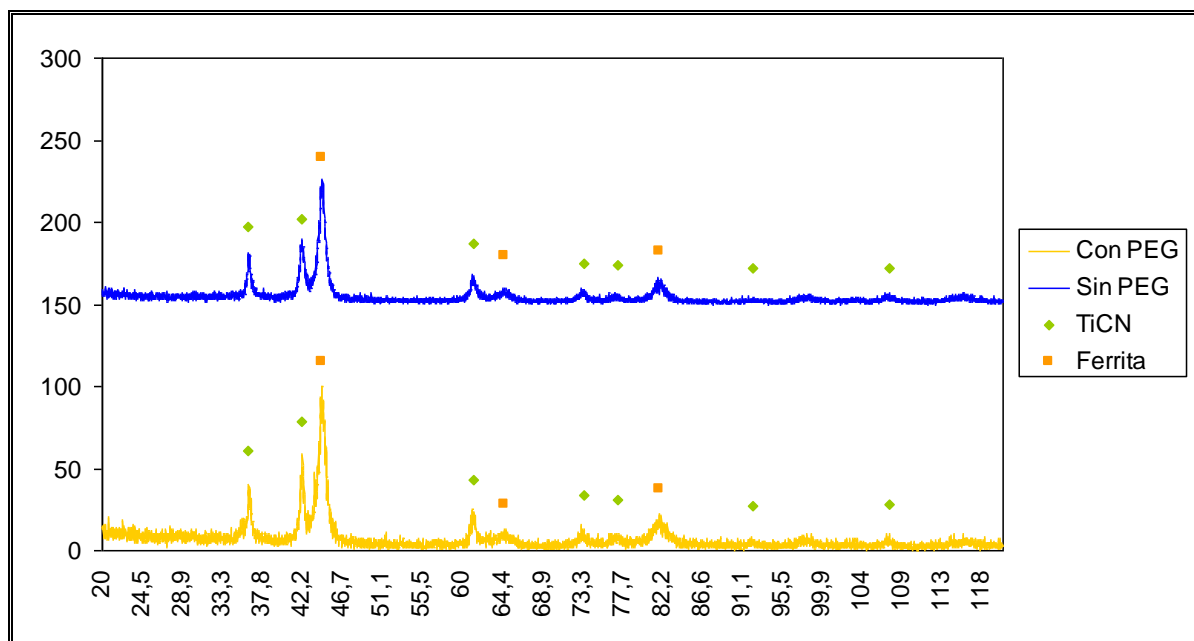


Figura 4. 38. Difractograma de las muestras de polvo M2-0P (con PEG) y M2-0 (sin PEG)

Pero si se puede apreciar que los picos son más afilados en el caso de la molienda procesada mediante adición de PEG, este hecho se ve reflejado en un tamaño de dominio cristalino mayor y unas menores microdeformaciones, tal y como se muestra en la Tabla 4. 8 y

Tabla 4. 9.

Tabla 4. 8.TDC y ϵ del refuerzo de TiCN de los polvos compuesto M2-0P (con PEG) y M2-0 (sin PEG)

TiCN	2 θ	β	TDC(nm)	Microdeformaciones
Con PEG	42,23	0,38	30	0,414%
Sin PEG	42,14	1,11	8	1,253%

Es destacable, el aumento de de las microdeformaciones y la disminución del TDC producido en el refuerzo cerámico de la muestra de polvo sin contenido de PEG. Las microdeformaciones se han triplicado y el TDC ha disminuido a un tercio del TDC de la muestra con PEG.

Tabla 4. 9. TDC y ϵ del de la matriz ferrítica de los polvos compuestos M2-0P (con PEG) y M2-0 (sin PEG)



Ferrita	2θ	β	TDC(nm)	Microdeformaciones
Con PEG	44,30	0,68	15	0,721%
Sin PEG	44,39	0,76	13	0,806%

f) Dureza de las piezas sinterizadas

Al estar sometida la molienda a condiciones más extremas, los cambios producidos en la misma son más bruscos, acentuando problemas como los motivos explicados en epígrafes anteriores; porosidad, problemas de sinterización, cambio de composición...etc. Esta problemática hace que la dureza de las probetas realizadas mediante molienda a 400 rpm no sea demasiado buena en ninguno de los dos casos analizados. Aún así, la mejora en la homogeneidad y en la densidad de la probeta con polietilenglicol provoca que propiedades mecánicas como la dureza mejoren respecto a la probeta sin polímero.

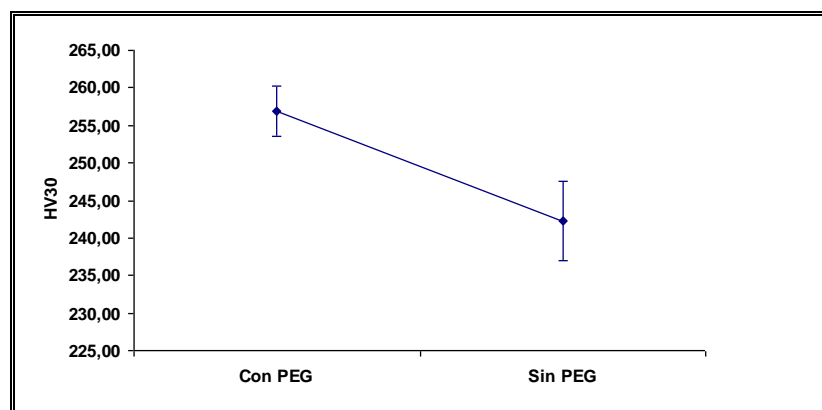


Figura 4. 39 Dureza HV30 de las piezas sinterizadas a partir del polvo M2-0 con y sin PEG

Por tanto, podemos concluir la adición de PEG en un 2% a las muestras de polvo, disminuye el tamaño de partícula, homogeniza la microestructura de las piezas y mejora propiedades como la dureza y densidad de las piezas. Por lo que la elección de la utilización de PEG en la molienda ha sido adecuada.

Una vez realizado el análisis de los resultados obtenidos en estas 4 series de moliendas, y de haber sacado conclusiones parciales de cada uno de los apartados, se va a unificar un poco más todos los resultados obtenidos para realizar la composición de las conclusiones finales de todo este estudio.

Capítulo 5

CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

Una vez finalizado el estudio sobre los efectos de las principales variables de la molienda mecánica sobre los materiales compuestos cermet de base carbonitrúro y matriz metálica M2, se pueden extraer las principales conclusiones sobre el comportamiento y propiedades de estos materiales. Además se evaluará la cumplimentación de los objetivos marcados en este proyecto, que eran:

- Mejorar compresibilidad
- Afinar y homogenizar la microestructura

Los resultados más destacables de este estudio son los siguientes:

- **Estudio realizado sobre el efecto de la velocidad de molienda**

Los resultados obtenidos muestran que el aumento de las revoluciones para un mismo tiempo de molienda (6 horas) si provocan un afino y homogenización de la microestructura, sin embargo no se consigue mejorar la compresibilidad debido al endurecimiento progresivo del polvo con el aumento de las revoluciones.

El aumento de la velocidad de molienda también promueve la contaminación del polvo por reacciones con el O, lo que empeora la mojabilidad y aumenta la porosidad en la microestructuras de las piezas.

El incremento de la porosidad, la mala compresibilidad y la desaparición de la fase austenítica en las moliendas más energética provoca un empeoramiento de las propiedades mecánicas.

Solo la molienda realizada 200 rpm parece mostrar una mejora en propiedades como la dureza y la densidad de la pieza. Esta mejora parece ser debida a fenómenos de recuperación por el equilibrio logrado entre la deformación producida por la molienda mecánica y la recuperación por efecto de la temperatura en el interior de la vasija de molienda.

- **Estudio realizado sobre el efecto del tiempo de molienda**

El aumento de los tiempos de molienda a 200 rpm, muestra también un afino y homogenización de las microestructuras de las piezas, además en las moliendas de mayor tiempo (24 horas y 48 horas) se logra mejorar la compresibilidad de las piezas por el efecto de las intensas etapas de fractura y la homogeneización de las partículas de polvo en las etapas finales.

Sin embargo, las propiedades mecánicas como la dureza disminuyen al aumentar el tiempo de molienda, debido al aumento del contenido de oxígeno, que promueve la formación de poros y la baja mojabilidad de las fases, y a la desaparición de fase austenítica del polvo a partir de las 6 horas de molienda.

La molienda que mejores propiedades ha presentado ha sido la de 6 horas, que debido a los procesos de recuperación que hemos comentado anteriormente logra un afinamiento de partícula, sin endurecer tanto el polvo como el resto de moliendas, mejorando la compresibilidad de la pieza, lo cual se traduce en una mejora de las propiedades.

- **Estudio realizado sobre el efecto del carbono en la molienda**

El aumento del contenido de grafito en las muestras de polvo procesadas mediante molienda mecánica durante 6 horas a 200 rpm, induce una disminución en el tamaño de partícula y una mayor compresibilidad del polvo.



Tras la sinterización, en la moliendas realizadas con contenidos de 0,5%C y 1%C se produce una coalescencia y engrosamientos de las partículas cerámicas por un posible aumento del ratio C/N de las partículas de carbonitruro.

La homogenización de la microestructura parece estar ligada al contenido de oxígeno en el polvo, a mayor contenido de este peor mojabilidad y peor dispersión de las partículas cerámicas en la matriz metálica.

Las microestructura de las piezas con diferente contenido de grafito procesadas por molienda mecánica muestran una estructura más homogénea, un mayor afino de partícula y un menor contenido en carburos que las mismas composiciones procesadas por molienda convencional.

A pesar de esto, la dureza de las piezas procesadas mediante molienda convencional con contenido de 0,5%C y 1%C presentan mejores durezas que las procesadas por MM.

La desaparición de la austenita con la disminución del contenido neto de carbono debido a cambios alotrópicos en las estructuras cristalinas.

El bajo contenido en O del polvo con contenido de 1%C origina una mejor mojabilidad de las fases de las piezas, lo que culmina con una buena dispersión y homogenización del refuerzo en la matriz, esto unido a la alta densidad en verde que presenta, da lugar a la consecución de las mejores propiedades de dureza logradas por las muestras procesadas mediante molienda mecánica.

- **Estudio realizado sobre el efecto del polietilenglicol en la molienda**

La adición del 2% en peso del polvo total de PEG al polvo en una molienda realizada a 400 rpm respecto a la misma muestra sin PEG molida en las mismas condiciones, provoca la disminución del tamaño de partícula, homogeniza la microestructura de las piezas y mejora propiedades como la dureza y densidad de las piezas.

El polvo procesado con polietilenglicol muestra un carácter mucho más cristalino que el que no lleva este aditivo.

Sin embargo, la muestra con PEG aumenta la cantidad de O en el polvo y la descarburización del mismo, pero estos efectos no afectan a la mojabilidad de las fases ni a otras propiedades importantes de los materiales.

Como queda patente en estas conclusiones solo en el caso del estudio del efecto del tiempo de molienda y en el estudio del efecto del carbono se han conseguido los objetivos marcados en el proyecto, aunque la cumplimentación de estos objetivos no ha causado los efectos esperados sobre las propiedades finales de las piezas. La contaminación del polvo unido a la desaparición de fases, y el gran endurecimiento del polvo han dado lugar a problemas inesperados a la hora de alcanzar nuestros objetivos.

Estos hándicaps surgidos durante el estudio dan lugar a nuevas líneas futuras de investigación de para solventarlos.

Capítulo 6

LÍNEAS FUTURAS

6. LÍNEAS FUTURAS

Todo este estudio realizado del efecto de las variables de influencia de la molienda mecánica en los cermetes base carbonitruro y matriz de M2, ha intentado seguir una línea de mejora tal y como se enunció en los resultados, cada nueva serie de molienda se creó para mejorar los resultados de la serie anterior. Pero como se ha intentado mostrar en las conclusiones, en este estudio se han encontrado barreras que afectaban a la consecución de los objetivos del proyecto, por ello las líneas futuras que se narran a continuación tienen como objetivo, salvar los problemas encontrados durante este estudio para así poder desarrollar todo el potencial de estos materiales.

- Un de los principales problemas encontrados ha sido la contaminación del polvo con oxígeno, lo que empeoraba de sobremanera las propiedades del polvo. Una opción para evitar esta contaminación sería realizar un estudio del tipo de molienda mecánica, el PCA y el equipo, que minimizan este factor.
- Otro de los problemas encontrados es que el endurecimiento del empeora la compresibilidad, el estudio de la compactación en caliente (hot pressing), o la compactación isostática en calientes (HIP) podría ser una buena alternativa para solucionar estos problemas.
- Una extensión de los estudios de las propiedades mecánicas como, oxidación, desgaste y otras propiedades mecánicas con la finalidad de ver si las mejoras microestructurales tienen una correspondencia con una mejora de propiedades mecánicas.
- Por último una línea interesante a seguir después de haber estudiado los efectos de la molienda sobre el polvo, hacer un estudio de sinterabilidad para ver el efecto del tiempo y la temperatura en la microestructura de las piezas.



BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Confemetal, *Estudio de la competitividad del sector del mecanizado en España (Proyecto Aviva), Introducción al mecanizado industrial en España, (2012), p 1-12.*
- ² F. J. Ormazabal, E. Larrañaga, *Libro blanco para la eliminación de residuos y emisiones, p 13-16.*
- ³ Sandvik Coromant, *Evolución del mecanizado, Mecanizado moderno, (1994) p 1-19.*
- ⁴ E. Rosales, *Herramientas de corte (util de corte), Venezuela, p 1-8.*
- ⁵ W. G. Rodríguez, E. Martínez, A. Rodríguez, L. Sánchez, *Herramientas de corte de metal y materiales utilizados en su fabricación, (2009) p 8-26*
- ⁶ H. Gerling, *Alrededor de las máquinas– herramientas, (1964)*
- ⁷ E. A. Avallone, *Manual del ingeniero mecánica Marks, ,(9)(1995)*
- ⁸ www.sandvik.com, *Guía Técnica de Materiales Sandvik, Metales con recubrimiento duro.*
- ⁹ M.A. Bejar, *Procesos de manufacturas, Materiales para herramientas (2010)*
- ¹⁰ P. Corral, L. Briones, J. Galdames y H. Muñoz, *Use of ceramics Tools in the machining process of termally hard pieces, Revista Ciencia e Ingeniería, ,23(2002) p1-103.*
- ¹¹ M. Rubiano, *Procesos Mecánicos y Compilación. Notas de herramientas de corte,(2010) p 1-15.*
- ¹² P. Alvaredo, E. Gordo, *Microstructural analysis of an Iron-based cermet reinforced with TiCN. Proceedings of EuroPM2011 Barcelona. 2011. EPMA*
- ¹³ M. A. Béjar, Moreno E. *Abrasive wear resistance of boronized carbon and low-alloy steels. Journal Of Materials Processing Technology (2006)*
- ¹⁴ S. Kalpakjian, *Manufacturing Processes for Engineering Materials,4, (2008)P. 509*
- ¹⁵ M. Sebastián Alvarez, *Materiales para herramientas de mecanizado, (2011)*
- ¹⁶ J. M. Córdoba. *Tesis doctoral, Instituto de Ciencias Materiales de Sevilla. Reacciones de auto-propagación inducidas mediante energía mecánica(2007)*
- ¹⁷ H. Pastor, *“Titanium-carbonitride-based hard alloys for cutting tools”, Mat. Sci. Eng. A, (1988) p 106-401.*
- ¹⁸ W. Tae Kwon, J. Seuk Park, S. Kang, *Effect of group IV elements on the cutting characteristics of Ti(C,N) cermet tools and reliability analysis Materials Procesing and Technology.*
- ¹⁹ C.G. Goetzel, *“Cermets in Metals Handbook: Powder Metallurgy”, American Society of Metals, (1984) p 798-814.*
- ²⁰ D.Mari, *“Cermets and Hardmetals”, Encyclopedia of Materials - Composite Materials, Mortensen, (2001)*
- ²¹ www.sandvickcoromat.com
- ²² P. Ettmayer, H. Kolaskaf, W. Lengauer & K. Dreyert. *Ti(C,N) Cermets - Metallurgy and Properties,(1994) p 343-351.*
- ²³ S. Zhou, W. Zhao a, W. Xiong, *Microstructure and properties of the cermets based on Ti(C,N), International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 27 (2009) 26–32*
- ²⁴ www.ain.es, *Boletín Tecnológico, 2003*
- ²⁵ www.memsnet.org/material
- ²⁶ F. Monteverde, V. Medri, A. Bellosi, *Microstructure of hot-pressed Ti(C,N)-based cermets, Journal of the European Ceramic Society 22 (2002) p 2587–2593.*
- ²⁷ L.Ottavi, H. Pastor, C. Allibert, M. Albajar, F. Castro-Fernandez, *Cermets a base de boruros de metales de transición, Sandvik hard materials S.A (1996)*
- ²⁸ P.W.May et al. *Journal of Material Science Lett, 13 (1994) p 247-249.*
- ²⁹ J. Pirso, M. Viljus, S. Letunovits, *Sliding wear of TiC–NiMo cermets Tribology International 37, (2004) p 817–824*
- ³⁰ S. Ballesteros, M. Nuria. *Tecnología de proceso y transformación de materiales (2005).*



- ³¹ P.R. Sheppard a, G. Ridenour, R. J. Speakman , M. L. Witten ,Elevated tungsten and cobalt in airborne particulates in Fallon, Nevada: Possible implications for the childhood leukemia cluste, 21(2006) P 152-165
- ³² G. Castro, Técnicas de mecanizado Moderno, (2009) P1-87
- ³³ G. Jianghong , P. Xiaotian, M. Hezhuo, Z. Zhe , Effect of metallic matrix content on the microhardness of TiCN-based cermetsMaterials Science and Engineering (2003) p 391-395
- ³⁴ DD. Lee, SJ Kang, DN Yoon. Mechanism of grain growth and a-b transformation during liquid-phase sintering of b-Sialon. J Am Ceram Soc (1988) p 71-803.
- ³⁵ S.M. Han, S.J. Kang. Comment on kinetics of b-Si₃N₄ grain growth in Si₃N₄ ceramics sintered under high nitrogen pressure. J Am Ceram Soc (1993) p 76-3178.
- ³⁶ W. M. Daoush ,H. S. Park , K. H. Lee , S.F. Moustafa , S.H. Hong. Effect of metal matrix compositions on microstructure, hardness and magnetic properties of (Ta,Nb)C–Co and (Ta,Nb)C–Ni cemented carbides . Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials 27 (2009) p 669–675.
- ³⁷ J Zackrisson, A Larsson, H.-O Andrén, Microstructure of the Ni metallic matrix phase in a TiC–Mo₂C–Ni cermet, 32, 8, (2001) P 707–712
- ³⁸ <http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/tecnologia-de-polvos/material-de-clase-1/5.Sinterizacionx.pdf>
- ³⁹ S. Zhang. Titanium carbonitride-based cermets: processes and properties. Materials Science and Engineering, A 163 (1993) p 141-148
- ⁴⁰ B. Gómez, E. Gordo, E.M. Ruiz-Navas, J.M. Torralba. "Influence of the Chemicals composition and particle size of the metal matrix, on TiCN-reinforced Fe-based composites" Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering Vol.17 2006 57-60.
- ⁴¹ G. Levy, W. D. Kaplan, M. Bamberger , Structure refinement of titanium carbonitride, Materials Lettewrs , 35 (1998) P 334-350
- ⁴² D. Moskowitz, L. L. Terner and M. Humenik , Some physical and metal-cutting properties of titanium carbonitride base materials, Science of Hard Materials (1984) P 605-617.
- ⁴³ M. Shimada, T. Suzuki and M. Koizumi, Fabrication and characterization of TiC_xN_x (0<x<1) and Mo₂B₂_xC_x (x = 0, 1.0, 2.0) by high-pressure hot-pressing, Mater. 1 (5/6) (1983) P 175-177.
- ⁴⁴ M. Tobioka, Y. Shimizu, K. Isobe, N. Kitagawa, T. Nomura and K. Takahashi, High toughness cermet and process for the production of the same (1988)
- ⁴⁵ A. Bellosi, F. Monteverde, R. Calzavarini and C. Zancolo, "Factor influencing the milling performance of Ti(C,N)-based tools against carbon steel", Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 19, (2001) p 191.
- ⁴⁶ H. Zhang , J. Yan, X. Zhang, S. Tang, Properties of titanium carbonitride matrix cermets. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 24 (2006) P 236–239
- ⁴⁷ T. Kharagpur, Failure of cuttings tools and tool life,(3) P 1-11
- ⁴⁸ www.hssforum.com
- ⁴⁹ J R Davis ,Tool Materials, ASM Specialty Handbook (1995)
- ⁵⁰ http://www.manich-ylla.com/Documentos/WAB_Mezcladores%20Úrbula.pdf . 19-Mar-2012
- ⁵¹ P. Guerrero, "Formación del grano nanométrico en los productos de aleado mecánico", ESIQIE – IPN. (1999) P 2-6
- ⁵² A. W. Weeber, H.Bakker, F.R.deBoer, (1986) P 445–448 Preparation of amorphous Ti_{1-x}Cu_x (0.10<x<0.87) by mechanical alloying
- ⁵³ B. Gomez, E. Gordo, J.M. Torralba . Influence of milling time on the processing of Fe–TiCN composites . Materials Science and Engineering A 430 (2006) P 59–63.
- ⁵⁴ Quan Yuan a, Yong Zheng , Haijun Yu. Mechanism of synthesizing nanocrystalline TiC in different milling atmospheres. Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials 27(2009) P 696–700
- ⁵⁵ C. Suryanarayana / Progress in Materials Science 46, (2001) P 1-184
- ⁵⁶ L. Takacs, "Self-sustaining reactions induced by ball milling", Prog. Mater. Sci, 47, (2002) P 355.
- ⁵⁷ J.M.Cordoba, M.J. Sayagues., M.D.Alcala, F.J. Gotor, Monophasic Ti_yNb_{1-y}CxN_{1-x} nanopowders obtained at room temperature by MSR. Journal of Materials Chemistry,17 (2007) P 650.

- ⁵⁸ J.M. Córdoba , J.C. Sánchez-López, M.A. Avilés, M.D. Alcalá, F.J. Gotor. *Properties of Ti(C,N) cermets synthesized by mechanically induced self-sustaining reaction_ Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) P 1173–1182
- ⁵⁹ Alicia Castro, Eladio Vila, María Teresa Hungría, Pilar Ferrer, Inmaculada Martínez. *Síntesis mediante activación mecanoquímica. Instituto de ciencias de materiales de Madrid.* <http://www.icmm.csic.es/si/mecanoquimica.htm> 03-mar-2012
- ⁶⁰ http://www.messer.es/Sectores_y_aplicaciones/Medio_Ambiente/Agua/Polvos_finos.pdf, pag4
- ⁶¹ <https://my.messergroup.com/es/web/cryogenic-grinding/kryogene-mahltechnik-im-detail>
- ⁶² S.A. Hewitt , T. Laoui, K.K. Kibble , *Effect of milling temperature on the synthesis and consolidation of nanocomposite WC–10Co powders . Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 27 (2009) P 66–73
- ⁶³ *Open Ware Course-Principales metodos de obtencio de polvos,- Aleación mecánica, (2012) P 15-30.*
- ⁶⁴ A.N. Patel, W.E. Kuhn. “Influence of high energy vibre-milling on the annealed and sintered structures and properties of a PM austenitic stainless steel”. *Modern Developments in Powder Metallurgy, Metal Powder Industries Federation, Princeton.* 13(1980) 27-50
- ⁶⁵ E. Ruiz-Navas, C. Edil da Costa, F. Velasco López y J.M. Torralba Castelló, *Aleación mecánica: Método de obtención de polvos metálicos y de materiales compuestos, Rev. Metal Madrid* 36 (2000) P 279-286
- ⁶⁶ B.J.M. Aikin and T.H Courtney, *Metallurgical Transaction A.* 24(1993) P 647-657
- ⁶⁷ H.I Arik and M. Turker, *Production and characterization of in situ Fe–Fe₃C composite produced by mechanical alloying Materials & Design,* 28, 1,(2007) P 140–146
- ⁶⁸ M.E. Ruiz-Navas. “Materiales compuestos de Matriz Aluminio Reforzados con Intermetálicos vía Pulvimetalurgia. Estudio y Optimización de la aleación base y los intermetálicos obtenidos por Aleación Mecánica”. *Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid,* 1998.
- ⁶⁹ N. Liu, C. Han, H. Yang, Y. Xu, M. Shi, S. Chao, F. Xie *The milling performances of TiC-based cermet tools with TiN nanopowders addition against normalized medium carbon steel AISI1045,* 258, 11–12,(2005) P 1688–1695
- ⁷⁰ Zhi-Hua, Yu Zhou, De-Chang Jia, Qing-Chang Meng *Microstructures and properties of SiB_{0.5}C_{1.5}N_{0.5}ceramics consolidated by mechanical alloying and hot pressing, Materials Science and Engineering,* 489, 1–2, (2008) P 187–192
- ⁷¹ H. Miao, J. Kanoa, F. Saitoa, K. Kanekob, *Optimum revolution and rotational directions and their speeds in planetary ball milling, Int. J. Miner. Process.* 74 (2004) P 85–92
- ⁷² R. E. Schilling , M. Yang, *Attritor griding mills and new developments union process,* (2000) P 1-11
- ⁷³ J. M. Grueso, D.F. Herrera, *Proyecto profesoral de diseño y construcción de un molino de bolas de alta energía y alta capacidad,(2005) P 1- 140*
- ⁷⁴ Arachem Progressive o innovative o Dynamic, http://www.arachem.com.my/eng_sweco-grinding.htm
- ⁷⁵ <http://news.sciencemag.org/sciencenow/2002/06/05-02.html>
- ⁷⁶ J L Harringa , B A Cook, B J Beaudry, *Formation of amorphous Ge-S semiconductor alloys by mechanical alloying, J Mater Sci,* 27 (1992) P 801-805.
- ⁷⁷ H. Zuhailawati, H.M. Salihin, Y. Mahani. *Microstructure and properties of copper composite containing in situ NbC reinforcement: Effects of milling speed Journal of Alloys and Compounds,* 489 (2010) P 369–374
- ⁷⁸ B. Gomez, E. Gordo, J.M. Torralba. *Influence of milling time on the processing of Fe–TiCN composites, Journal of Materials Processing Technology,* 162–163, (2005) P 59-64
- ⁷⁹ R. Palma, H. Sepulveda, A. Zuñiga, R. Perez , *Mecánica reactiva de aleaciones de Cu-Ti-C, CONAMET-AAS,* 2001.
- ⁸⁰ V. Villuelas, *Propiedades mecánicas de aceros de 0,3% de carbono con grano ultrafino obtenidos por molienda mecánica , P 23-46.*
- ⁸¹ H. Feng , D. Jia, Y. Zhou , *Influence factors of ball milling process on BE powder for reaction sintering of TiB/Ti–4.0Fe–7.3Mo composite. Journal of Materials Processing Technology* 182 (2007) P 79–83
- ⁸² J. Durisin, M. Oroñová y K. Durisinova, *Adv Powder Metall, Particulate Mater,* 9 (1992) P 195-208.
- ⁸³ M. Hull, *Powder Metall.* 40 (1997) P 106-109.
- ⁸⁴ K. Maweja, L.A. Cornish, N. Can, *The mechanical alloying of sub-stoichiometric titanium carbonitride-tungsten-aluminium by high energy ball milling , International Journal of Refractory Metals and Hard Materials,* 29, 2, (2011) P 312-319



- ⁸⁵ <http://www.crusherplants.com/mining-industry/dry-milling-wet-milling-process.html>.
- ⁸⁶ R.M. German, *Sintering Theory and Practice*, 1996
- ⁸⁷ F. Ping, H.E.Yu e - hui ,A.O. Yi-feng, L. Wen-jun', X.Wei-hao. -Influence of preparation process on sintering behavior and mechanical properties of ultrafine grained Ti(C, N)-based cermets. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 17(2007) 53 P 1-536
- ⁸⁸ S. Zhang, G.Q. Lu b. Effect of the green state on the sintering of Ti(C,N)-based cermets. *Journal of Materials Processing Technology* 54 (1995) P 29-33
- ⁸⁹ R.M. German. *Powder Metallurgy Science*. MPIF. Princeton, USA 1994.
- ⁹⁰ J.M.Sánchez, *Procesamiento de polvos previo al conformado y la consolidación*, www.tecnun.es/assignaturas/pulvimetal
- ⁹¹ A Adler, C.K. Williams, *Homogeneous metal containing solid mixtures*,1970.
- ⁹² Jun-Gyu Kima,*, Weon-Pil Tai a, Ki-Ju Lee b, Won-Seung Chob. Effect of polyethylene glycol on the microstructure and PTCR characteristics of n-BaTiO₃ ceramics. *Ceramics International* 30 (2004) P 2223–2227
- ⁹³ H. Feng , D. Jia, Y.Zhou, Influence factors of ball milling process on BE powder for reaction sintering of TiB/Ti–4.0Fe–7.3Mo composite, *Journal of Materials Processing Technology*, 182 (2007) P 79–83
- ⁹⁴ A. Nouri, P.D. Hodgson, C.E. Wen. Effect of process control agent on the porous structure and mechanical properties of a biomedical Ti–Sn–Nb alloy produced by powder metallurgy. *Acta Biomaterialia* 6 (2010) P 1630–1639
- ⁹⁵ P. Ettmayer, H. Kolaska, W. Lengauer, K. Dreyer, *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* 13 (1995) 343–351.
- ⁹⁶ E. Gordo, A. Oliva, E.M. Ruiz-Navas, J.M.Torralba, *Desarrollo de materiales compuestos tipo Cermet de matriz Fe*, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 43, 2 (2004) P 416-419
- ⁹⁷ I. F. Machado, L. Girardini, I. Lonardelli, . Molinari, The study of ternary carbides formation during SPS consolidation process in the WC–Co–steel system, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, (2009) P 883–891
- ⁹⁸ <http://www.manich-ylla.com/Noticia.aspx?id=50>
- ⁹⁹ <http://www.lavallab.com/es/laboratory-mill/planetary-mill.htm>
- ¹⁰⁰ <http://eximpor.com/productos.php?categoria=Rotavapor>
- ¹⁰¹ Programa informático "Profile Fit", Versión 1.0C. Philips Analytical X-ray
- ¹⁰² C. Abajo, *Estudio de los tratamientos térmicos de una material compuesto base Fe reforzado con TiCN*, Proyecto fin de carrera, Leganés (2009)
- ¹⁰³ Cedex,, *La picnometría de Helio. Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental*, (2007) P 8-10.
- ¹⁰⁴ Pustov, L. Yu., Kaloshkin, S. D., Tcherdyntsev, V. V., Tomilin, I. A., Shelekhov, E. V. Salimon, I. A. (2001). *Mater. Sci. For.* 360–362:373–378.
- ¹⁰⁵ Magini, M., Colella, C., Guo, W., Iasonna, A., Martelli, S., Padella, F. (1994). *Int. J. Mechanochem. Mech. Alloy* 1:14–25.
- ¹⁰⁶ Y. Zheng , W. Liu , S.Wang , W. Xiong , Effect of carbon content on the microstructure and mechanical properties of Ti(C, N)-based cermets, *Ceramics International* 30 (2004) P 2111–2115
- ¹⁰⁷ Y.F. Zhang, L. Lu, S.M. Yap, Prediction of the amount of PCA for mechanical milling *Journal of Materials Processing Technology* 89±90 (1999) 260±265
- ¹⁰⁸ 33S. Zhang a, G.Q. Lu b. Effect of the green state on the sintering of Ti(C,N)-based cermets. *Journal of Materials Processing Technology* 54 (1995) 29-33